

München-1960

**Zur Kenntnis von Borcyan-
Verbindungen**

Utto Kerscher
=

ZUR KENNTNIS VON BORCYAN-VERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Utto Kerscher

aus

Anzing

München 1960



Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 27. JULI 1960

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1958 bis März 1960 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. E. Wiberg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

möchte ich für seine stets grosszügig gewährte Unterstützung und Förderung herzlichst danken.

Danken möchte ich auch Herrn Dr. H. Nöth für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, sowie für manche aufschlussreiche Diskussion.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554020_0088

Inhaltsübersicht

	Seite
<u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
<u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	5
A. <u>Umsetzung von Diboran mit Blausäure, Halogencyanen, Jod und Dicyan</u>	5
I. <u>Umsetzung von Diboran mit Blausäure</u>	5
1. Umsetzung von Diboran mit Blausäure bei 25°C	5
2. Umsetzung von Diboran mit Blausäure in Diäthyläther	8
a) bei Zimmertemperatur	8
b) beim Siedepunkt des Äthers	9
3. Umsetzung von Diboran mit Blausäure in THF	10
a) bei Zimmertemperatur	10
b) bei -20°C	11
c) Die Verbindung Boran-cyanboran BH_2CNBH_3	12
d) Amin-Addukte von Boran-cyanboran (B-cyan-borazan-boran)	13
α) N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran $\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CNBH}_3$	14
β) N-Phenyl-B-cyan-borazan-boran $\text{PhNH}_2 \cdot \text{BH}_2\text{CNBH}_3$	14
γ) N-tert-Butyl-B-cyan-borazan-boran $t\text{-BuNH}_2\text{BH}_2\text{CNBH}_3$	15
II. <u>Umsetzung von Diboran mit Halogencyanen</u>	15
1. Umsetzung von Diboran mit Jodcyan	17
2. Umsetzung von Diboran mit Jod	20
a) Umsetzung von Diboran mit Jod in Äther	20
b) Umsetzung von Diboran mit Jod in THF	22
3. Umsetzung von Diboran mit Bromcyan	24
4. Umsetzung von Diboran mit Chlorcyan	27
5. Umsetzung von Diboran mit Dicyan	28
III. <u>Zusammenfassung und Diskussion der Umsetzung von Diboran mit Blausäure, Halogencyanen und Dicyan</u>	31
B. <u>Umsetzung von Lithium-cyanboranat $\text{Li}(\text{BH}_3\text{CN})$ mit Diboran, Chlorwasserstoff und Trimethylammoniumchlorid</u>	32
I. <u>Darstellung von Lithium-cyanboranat</u>	32
II. <u>Umsetzung von Lithium-cyanboranat mit Diboran</u>	33
1. Darstellung eines Lithium-cyanboranat-borans $\text{LiBH}_3\text{CNBH}_3$..	33
2. Eigenschaften des Lithium-cyanboranat-borans	33
III. <u>Umsetzung von Lithium-cyanboranat mit Chlorwasserstoff</u>	35
IV. <u>Umsetzung von Lithium-cyanboranat mit Trimethylammoniumchlorid</u>	37

C. <u>Umsetzung von Lithiumboranat mit Halogencyanen und Dicyan</u>	37
I. <u>Umsetzung von Lithiumboranat mit Bromcyan</u>	38
1. Umsetzung im Molverhältnis 1 : 2	38
2. Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1	38
II. <u>Umsetzung von Lithiumboranat mit Chlorcyan</u>	39
1. Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1	39
2. Umsetzung im Molverhältnis 2 : 1	39
3. Diskussion der Reaktion zwischen Lithiumboranat und Chlorcyan	40
III. <u>Umsetzung von Lithiumboranat mit Jodcyan</u>	42
1. Umsetzung von Lithiumboranat mit Jodcyan im Molverhältnis 5 : 1 in Hexan	42
2. Umsetzung von Lithiumboranat mit Jodcyan in Äther	43
a) Umsetzung im Molverhältnis 2 : 1	43
b) Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1	44
IV. <u>Umsetzung von Lithiumboranat mit Dicyan</u>	45
D. <u>Umsetzung von Borhalogeniden mit Blausäure in Gegenwart von Triäthylamin</u>	46
I. <u>Umsetzung von Alkoxy-bor-halogeniden mit Triäthylamin und Blau- säure</u>	48
1. Dibutoxy-bor-chlorid $(\text{BuO})_2\text{BCl}$	48
2. Butoxy-bor-dichlorid BuOBCl_2	49
II. <u>Umsetzung von Aryl-bor-halogeniden mit Triäthylamin und Blausäure</u>	49
1. Diphenyl-bor-chlorid Ph_2BCl	49
2. Phenyl-bor-dichlorid PhBCl_2	50
III. <u>Umsetzung von Alkyl-bor-halogeniden mit Triäthylamin und Blausäure</u>	51
1. Dipropyl-bor-chlorid Pr_2BCl	51
2. Butyl-bor-dichlorid BuBCl_2	52
IV. <u>Zusammenfassung</u>	52
E. <u>Umsetzung von Borhalogeniden mit Trimethylsilyl-cyanid</u>	53
I. <u>Umsetzung von Borchloriden mit Trimethylsilyl-cyanid</u>	53
1. Bor-trichlorid	53
2. N-Trimethyl-B-trichlor-borazan Me_3NBCl_3	54

	Seite
II. <u>Umsetzung von Dibutoxy-bor-chlorid mit Trimethylsilyl-cyanid</u> ..	55
III. <u>Zusammenfassung</u>	55
<u>Beschreibung der Versuche</u>	
A. <u>Experimentelle Hilfsmittel</u>	57
I. <u>Apparative Anordnung</u>	57
II. <u>Analysenmethoden</u>	58
III. <u>Ausgangspräparate</u>	59
B. <u>Umsetzung von Diboran mit Blausäure, Halogencyanen, Dicyan und Jod</u>	62
Versuch 1. Umsetzung von Diboran mit flüssiger Blausäure	62
Versuch 2. Umsetzung von Diboran mit Blausäure in Äther bei ZT	63
Versuch 3. Umsetzung von Diboran mit Blausäure beim Siedepunkt des Äthers	64
Versuch 4. Umsetzung von Diboran mit Blausäure in THF bei ZT	65
Versuch 5. Umsetzung von Diboran mit Blausäure in THF bei -20°C ...	66
Versuch 6. Analytische Untersuchung des in Versuch 5 erhaltenen zer- setzlichen Körpers. Die Verbindung B_2H_5CN	67
Versuch 7. Umsetzung von B_2H_5CN mit Trimethylamin. Darstellung der Verbindung N-Trimethyl-B-cyan-borazan- boran $Me_3NBH_2CNBH_3$	67
Versuch 8. Darstellung von N-Phenyl-B-cyan-borazan-boran $PhNH_2BH_2CNBH_3$	69
Versuch 9. Darstellung von N-tert-Butyl-B-cyan-borazan-boran $tBuNH_2BH_2CNBH_3$	70
Versuch 10. Umsetzung von Diboran mit Jodcyan im Verhältnis 1 : 1 ...	71
Versuch 11. Umsetzung der Reaktionsprodukte von Versuch 10 mit Trimethylamin	72
Versuch 12. Umsetzung von Diboran mit Jodcyan im Verhältnis 3 : 2 ...	73
Versuch 13. Umsetzung von Diboran mit Jod in Äther	75
Versuch 14. Bestimmung des Ätheratgehalts der Verbindung BH_3J_3	75
Versuch 15. Umsetzung von Diboran mit Jod in Äther bei 0°C	76
Versuch 16. Umsetzung von Diboran mit Jod in Äther bei -20°C	76
Versuch 17. Umsetzung von Diboran mit Jod in THF	77
Versuch 18. Umsetzung von Jodboran mit THF	78
Versuch 19. Bestimmung des THF-Gehalts im Jodboran	78
Versuch 20. Umsetzung von Jodboran mit Trimethylamin bei -20°C	78

	Seite
Versuch 21. Umsetzung von Jodboran mit tert-Butylamin	79
Versuch 22. Umsetzung von Jodboran mit Blausäure	79
Versuch 23. Umsetzung von Jodboran mit Blausäure in Gegenwart von Trimethylamin	79
Versuch 24. Umsetzung von Diboran mit Bromcyan im Molverhältnis 1 : 1	80
Versuch 25. Umsetzung der Reaktionsprodukte von Versuch 24 mit Trimethylamin	81
Versuch 26. Umsetzung der Reaktionsprodukte von Versuch 24 mit tert-Butylamin	81
Versuch 27. Umsetzung von Diboran mit Chlorcyan (Diboran im Überschuss)	82
Versuch 28. Umsetzung von Diboran mit Chlorcyan (Wiederholung des letzten Versuchs)	83
Versuch 29. Umsetzung von Diboran mit Chlorcyan (Chlorcyan im Überschuss)	84
Versuch 30. Umsetzung der Reaktionsprodukte von Diboran und Chlorcyan mit Trimethylamin	85
Versuch 31. Umsetzung der Reaktionsprodukte von Diboran und Chlorcyan mit tert-Butylamin	86
Versuch 32. Umsetzung von Diboran mit Dicyan (Diboran im Überschuss)	87
Versuch 33. Umsetzung von Diboran mit Dicyan (Dicyan im Überschuss).	88
Versuch 34. Beschreibung und Analyse des in Versuch 33 u. 32 erhaltenen Festkörpers	88
Versuch 35. Umsetzung von Diboran mit Dicyan in Äther	89
Versuch 36. Umsetzung von Poly-äthylen-bis(imido-boran) mit abs. Methanol	89
Versuch 37. Wiederholung des Versuchs 36. Abtrennung des bei der Methanolyse gebildeten, mit Methanol flüchtigen Fest- körpers und dessen Identifizierung	90
Versuch 38. Umsetzung von Borsäuremethylester mit Äthylendiamin ...	91
C. <u>Umsetzung von Lithiumcyanboranat $\text{Li}(\text{BH}_3\text{CN})$ mit Diboran,</u> <u>Chlorwasserstoff und Trimethylammonium-chlorid</u>	92
Versuch 39. Darstellung von Lithium-cyanboranat	92
Versuch 40. Umsetzung von Lithium-cyanboranat mit Diboran	92
Versuch 41. Thermische Zersetzung von Lithium-cyanboranat-boran ...	93
Versuch 42. Analyse eines Dioxanats des Lithium-cyanboranat-borans ..	93
Versuch 43. Umsetzung von Lithium-cyanboranat-boran mit Methanol ..	94

	Seite
Versuch 44. Umsetzung von Lithium-cyanboranat-boran mit ätherischer Chlorwasserstofflösung	95
Versuch 45. Umsetzung von Lithium-cyanboranat-boran mit Trimethylammonium-chlorid	96
Versuch 46. Umsetzung von Lithium-cyanboranat mit Chlorwasserstoff im Verhältnis 1 : 1	96
Versuch 47. Identifizierung des im obigen Versuch erhaltenen Reaktionsprodukts	97
Versuch 48. Bestimmung des Ätheratgehalts des Boran-cyanborans	98
Versuch 49. Umsetzung von Lithium-cyanboranat mit Trimethyl- ammonium-chlorid	98
<u>D. Umsetzung von Lithiumboranat mit Halogencyanen und Dicyan</u>	99
Versuch 50. Umsetzung von Lithiumboranat mit Bromcyan im Verhältnis 1 : 2	99
Versuch 51. Umsetzung von Lithiumboranat mit Bromcyan im Verhältnis 1 : 1	99
Versuch 52. Isolierung von BH_2CNBH_3 aus der Umsetzung von Lithiumboranat und Bromcyan	100
Versuch 53. Umsetzung von Lithiumboranat mit Chlorcyan im Verhältnis 1 : 1	101
Versuch 54. Umsetzung von Lithiumboranat mit Chlorcyan im Verhältnis 2 : 1	101
Versuch 55. Umsetzung von Lithiumboranat mit Jodcyan im Verhältnis 5 : 1 in Hexan	103
Versuch 56. Umsetzung von Lithiumboranat mit Jodcyan im Verhältnis 2 : 1 in Äther	104
Versuch 57. Umsetzung von Lithiumboranat mit Jodcyan im Verhältnis 1 : 1 in Äther	105
Versuch 58. Umsetzung von Lithiumboranat mit Dicyan bei -116°C . . .	106
Versuch 59. Umsetzung von Lithiumboranat mit Dicyan bei -10°C . . .	107
<u>E. Umsetzung von Borhalogenverbindungen mit Blausäure in Gegenwart von Triäthylamin</u>	108
Versuch 60. Umsetzung von Dibutoxy-bor-chlorid mit Triäthylamin und Blausäure	108
Versuch 61. Untersuchung der Stabilität der 1:1-Anlagerungsverbindung von Dibutoxy-bor-chlorid und Triäthylamin	110
Versuch 62. Umsetzung von Butoxy-bor-dichlorid mit Triäthylamin und Blausäure	110

	Seite
Versuch 63. Umsetzung von Diphenyl-bor-chlorid mit Triäthylamin und Blausäure	111
Versuch 64. Umsetzung von Phenyl-bor-dichlorid mit Triäthylamin und Blausäure	113
Versuch 65. Umsetzung von Dipropyl-bor-chlorid mit Triäthylamin und Blausäure	114
Versuch 66. Umsetzung von Butyl-bor-dichlorid mit Triäthylamin und Blausäure	115
F. <u>Umsetzung von Borhalogeniden mit Trimethylsilyl-cyanid</u>	117
Versuch 67. Umsetzung von Bor-trichlorid mit Trimethylsilyl-cyanid in Trimethylsilyl-chlorid als Lösungsmittel	117
Versuch 68. Umsetzung von Bor-trichlorid mit Trimethylsilyl-chlorid in Petroläther	118
Versuch 69. Umsetzung von N-Trimethyl-B-trichlor-borazan mit Trimethylsilyl-cyanid	119
Versuch 70. Umsetzung von Dibutoxy-bor-chlorid mit Trimethylsilyl- cyanid	119
<u>Zusammenfassung</u>	121
Literaturverzeichnis	126

Einleitung und Aufgabenstellung

Während Borhalogenverbindungen der allgemeinen Form R_nBX_{3-n} (R = Kohlenwasserstoff-, Alkoxyl-, oder Alkamino-gruppe, X = Halogen) in grosser Zahl bekannt sind ^{1 +)}, sind Bor-pseudohalogenide nahezu unbekannt. Lediglich die Existenz des hochexplosiven Bor-triazids² $B(N_3)_3$ und des Bor-triisocyanats³ $B(OCN)_3$ ist hinreichend gesichert. Die Frage der Existenz eines Bortrithiocyanats⁴ $B(SCN)_3$ und eines Bor-tricyanids $B(CN)_3$ ist bisher noch völlig offen.

Da das Cyan als einfachstes Pseudohalogen in seinen Eigenschaften den Halogenen am nächsten steht und sich Bor-tricyanid deshalb in seinen Eigenschaften besonders eng an die Borhalogenide anschliessen sollte, beansprucht die Bearbeitung dieser Verbindung ein besonderes Interesse, zumal die spärlichen Literaturangaben über die Existenz dieser Verbindung widerspruchsvoll sind.

Nach M. CHAIGNEAU und P. LEBEAU⁵ bildet sich Bor-tricyanid in 40jähriger Reaktionszeit aus Silbercyanid und Bor-trichlorid nach



Die Verbindung wurde aus den Reaktionsprodukten durch Sublimation bei 150°C im Hochvakuum (HV) als farblose, kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 146°C erhalten. Die Umsetzung innerhalb erträglicher Reaktionszeiten wurde von M. CHAIGNEAU und P. LEBEAU nicht beobachtet.

Auch beim Ersatz des Bor-trichlorids durch Bor-tribromid und Bor-trijodid kann eine Umsetzung nach Gl. (1) nicht beobachtet werden, wie überhaupt Versuche zum Austausch des Halogenids in Borhalogeniden gegen Cyanid mit Metallcyaniden bei Zimmertemperatur (ZT) und bei höheren Temperaturen von keinem Erfolg begleitet sind⁶.

H. BILLE⁷ versuchte Bortricyanid auf einem anderen Wege darzustellen, nämlich durch Reaktion von Bor-triphenyl mit Bromcyan:



(Ph = Phenyl).

Hierbei entstand Brombenzol und ein brauner, in allen Lösungsmitteln unlöslicher Festkörper. Die Verbrennungsanalyse und der Kjeldahl-Aufschluss ergaben ein Atomverhältnis von $B : C : N = 1 : 3 : 3$ für das feste Reaktionsprodukt.

+) Einen zusammenfassenden Überblick gibt M. LAPPERT, Chem.Rev. 56, 961 (1956)

Bei der Hydrolyse mit Säuren und Basen wurde die Verbindung unvollständig aufgeschlossen, da sich nach H. BILLE ein unlöslicher borfreier Rückstand bildet. Freie Cyanidgruppen waren in der Substanz nicht nachzuweisen. Diese Substanz zeigte also keine der Eigenschaften des von CHAIGNEAU und LEBEAU beschriebenen Bor-tricyanids.

Diese sich widersprechenden Ergebnisse regten dazu an, neue Wege zur Darstellung eines Bor-tricyanids zu suchen. Da ausserdem in der Literatur nur einige Borcyan-Verbindungen und hier wiederum nur solche komplexer Art beschrieben sind⁸, lag es nahe, die Chemie der Borcyan-Verbindungen allgemein zu untersuchen, um die Möglichkeiten der Darstellung eines Bor-tricyanids besser abschätzen zu können.

Folgende Wege schienen uns zur Darstellung von Borcyan-Verbindungen erfolgversprechend:

1. Umsetzung von Diboran und Alkali-boranaten mit Cyanwasserstoff, Halogencyanen und Dicyan nach Gl. 3 und 4:



(X = H, Halogen oder CN).

Diese Reaktionen sollten sowohl im Hinblick auf präparative Gewinnung von Borcyan-Verbindungen, als auch bezüglich der möglichen Reaktionsmechanismen (und Art einer etwaigen Reduktion der CN-Gruppe) in Abhängigkeit von der eingesetzten Cyanverbindung untersucht werden.

Einen Hinweis darauf, dass derartige Reaktionen zu Borcyan-Verbindungen führen, liefert die Tatsache, dass Lithiumboranat mit Blausäure ein Lithiumcyanboranat bildet (Gl. 5), während im elementhomologen Lithiumalanat aller Wasserstoff mit Blausäure durch Cyanid ersetzt werden kann (Gl. 6). Auch Aluminiumwasserstoff vermag mit 3 Mol Blausäure unter Entbindung von 3 Mol Wasserstoff zu Aluminiumcyanid zu reagieren (Gl. 7)⁷.



2. Umsetzung von Borhalogenverbindungen mit Blausäure in Gegenwart eines Amins (zur Bindung des gebildeten Halogenwasserstoffs):



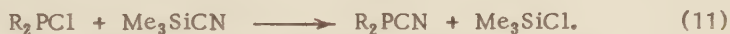
Diese Art der Substitution ist bei Nichtmetallhalogeniden anwendbar, wenn der Substituent ein grösseres nukleophiles Potential besitzt als das Halogenid. Beispiele hierfür sind die Reaktionen



Die Substitutionsreaktion (8) sollte bei Borhalogeniden auf ihre Anwendbarkeit in Abhängigkeit von der Gruppe R (R = Alkoxyl, Aryl und Alkyl) untersucht werden.

3. Umsetzung von Borhalogenverbindungen mit Trimethylsilyl-cyanid Me_3SiCN :

Im Laufe dieser Arbeit wurde das Trimethylsilyl-cyanid als gutes Cyanidierungsmittel bekannt¹¹. Es gelingt hiermit ohne weiteres der Austausch von Halogenid an Nichtmetallhalogeniden gegen Cyanid, z.B. die Darstellung von Alkyl-phosphorcyaniden R_2PCN :



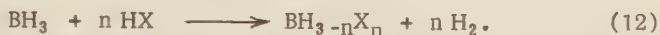
Diese Methode sollte auf Borhalogenverbindungen übertragen werden.

Beschreibung der Ergebnisse

A. Umsetzung von Diboran mit Blausäure, Halogencyanen, Jod und Dicyan

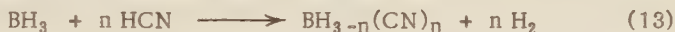
I. Umsetzung von Diboran mit Blausäure

Es ist bekannt, dass man die B-H-Bindung durch Einwirken von Verbindungen HX mit acidem Wasserstoffatom, wie z.B. Dialkylaminen ¹², Wasser ¹³, Alkoholen ¹⁴, Dialkylhydroxylamin ¹⁵, Thioalkoholen ¹⁶, Stickstoffwasserstoffsäure ² und Dialkylphosphin ¹⁷ substituieren kann, wobei als weiteres Reaktionsprodukt gasförmiger Wasserstoff entsteht. Es können dabei ein oder mehrere Wasserstoffatome ersetzt werden, je nach der Natur von X, d.h. die Reaktion verläuft allgemein nach:



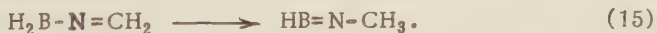
Bei der Umsetzung von Blausäure mit Diboran sind wegen der ungesättigten Natur der Blausäure zwei Reaktionswege denkbar:

1. die gemäss der allgemeinen Reaktion (12) ablaufende Cyanierung von Diboran, die speziell nach



unter Wasserstoffentwicklung und Bildung einer Bor-cyan-Verbindung verlaufen sollte.

2. die Reduktion der C-N-Dreifachbindung des Cyanwasserstoffs, d.h. die Reduktion des Ameisensäurenitrils zur Imid bzw. Amid-Stufe nach



An die zwei Grundreaktionen (13) und (14) können sich Folgereaktionen anschliessen. So ist zu erwarten, dass der nach Gl. 14 entstandene Zwischenkörper mit Blausäure oder auch mit sich selbst weiterreagiert - z.B. wieder unter Substitution an Bor nach Gl. 13 oder unter Reduktion nach Gl. 14 -. Laufen diese Reaktionen nebeneinander ab, so resultiert vermutlich ein polymeres Produkt uneinheitlicher Zusammensetzung.

1. Umsetzung von Diboran mit Blausäure bei 25°C

Leitet man Diboran in überschüssige siedende (Kp. 25°C, wasserfreie Blausäure (d.h. verwendet man flüssige Blausäure als Lösungsmittel), so beobachtet man nach einiger Zeit Wasserstoffentwicklung und Gelbfärbung der Lösung. Zieht man nach 2stündigem Einleiten Diboran und nicht umgesetzte Blausäure im HV bei ZT (Zimmertemperatur) ab, so erhält man eine gelbe, amorphe, feste, nicht flüchtige Substanz (Versuch 1).

Dieser Rückstand ist unlöslich in Petroläther, Benzol, Äther, Dioxan, jedoch löslich in THF. In Methanol und Wasser tritt Lösung unter schwacher Gasentwicklung und Geruch nach Blausäure ein. Aktiver Wasserstoff ist nur mehr in Spuren vorhanden. Die Substanz zersetzt sich bei Temperaturen über 200°C, ohne zu schmelzen, in eine schwarze Masse.

Qualitativ können in der Substanz Bor, Cyanid, Spuren von Wasserstoff, jedoch kein Amin oder Ammoniak nachgewiesen werden.

Die quantitative Analyse ergab folgende Werte:

Tabelle 1

Saurer Hydrolysenaufschluss des Produkts aus Diboran und Blausäure

Analyse	% CN	% N _K	% CN _K	Sa. % CN
1	16,02	31,81	57,99	74,01
2	18,12	36,52	56,10	74,22
3	23,05	28,15	51,53	74,58

Wie man aus der Tabelle ersehen kann, erhält man bei der Bestimmung des Cyanidgehalts nach Aufschluss der Verbindung durch Kochen mit 2n Schwefelsäure trotz gleichbleibender Bedingungen variable CN-Werte. Nach Einengen des Aufschlussgemisches wurde ein Kjeldahl-Aufschluss durchgeführt. In der 2. Spalte der Tabelle I sind die auf diese Weise erhaltenen N-Werte aufgeführt. Da nicht anzunehmen ist, dass Diboran bei der Reaktion die C-N-Bindung spaltet, kann man den N-Gehalt auf das Vorliegen von C-N- oder C=N-Bindungen zurückführen. Die auf Grund der gefundenen N_K-Werte berechneten CN_K-Werte sind in Spalte 3 wiedergegeben. Es zeigt sich, dass die Summe der CN-Werte der 1. und der 3. Spalte nahezu konstant ist (Spalte 4). Die veränderten CN-Werte sind trotz der gleichbleibenden Reaktionsbedingungen beim sauren Aufschluss auf eine teilweise und offensichtlich unterschiedliche Verseifung der Cyanidgruppen zurückzuführen, da man bei alkalischer Hydrolyse des Produkts die eine Hälfte des Gesamtstickstoffs als Cyanidstickstoff, die andere als Kjeldahl-Stickstoff erhält.

Tabelle II

Alkalischer Hydrolysenaufschluss des Produkts aus Diboran und Blausäure

Analyse	% CN	% N _K	% CN _K	Sa. % CN
1	37,68	21,01	38,12	75,80
2	37,43	20,75	38,57	76,00
3	37,66	21,21	39,21	76,87

Diese Werte und die durch Elementaranalyse erhaltenen Analysendaten stimmen befriedigend für die Summenformel $C_2H_3BN_2$ überein, wie aus Tabelle III ersichtlich ist.

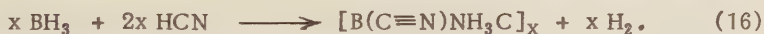
Tabelle III

	% C	% H	% B	% N
ber. für $C_2H_3BN_2$	37,31	4,56	15,62	42,54
gef. durch Elementar-Analyse	34,45	4,71	-	39,87
gef. durch Gruppen-Analyse	34,99	-	15,42	41,30

Aus den gefundenen Werten berechnet sich ein Molverhältnis von $B : CN : N_K : H = 1 : 1,01 : 1,05 : 3,30$ bzw. eine Zusammensetzung der Verbindung von $B_{1.00} (CN)_{1.01} (NCH_3)_{1.05}$.

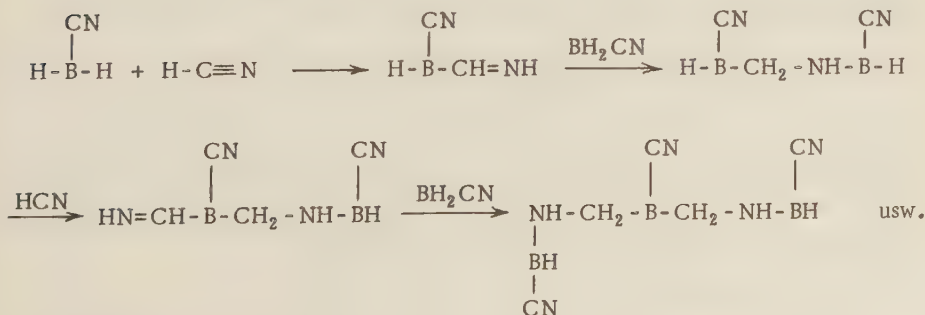
Über die Reaktion von Diboran mit Blausäure lässt sich nach diesen Analyseergebnissen folgendes aussagen:

Die Reaktionspartner reagieren sowohl unter Austausch von Wasserstoff gegen Cyanid (gemäss Gl. 13) als auch unter Reduktion der Cyangruppe (gemäss Gl. 14) und zwar zur Hälfte in der einen, zur anderen Hälfte in der anderen Richtung ^{†)}:

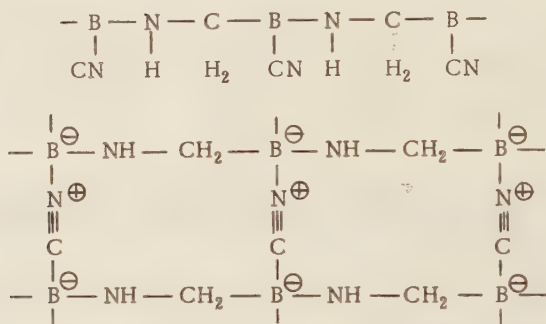


Das Produkt ist eine polymere Verbindung konstanter Zusammensetzung, in der die Hälfte der C-N-Bindungen als Dreifach-Bindungen (d.h. als Cyanid) vorliegt, während über die Art der restlichen CN-Gruppen keine sicheren Aussagen gemacht werden können.

^{†)} Man kann annehmen, dass die Primärreaktion nach der allgemeinen Gl. 13 (S. 5) erfolgt. Das hierbei gebildete BH_2CN wirkt auf weitere Blausäure reduzierend ein, etwa nach folgendem Schema:



Als Struktur für das Polymerprodukt kann als Grundgerüst eine Kette, bestehend aus Bor, Kohlenstoff und Stickstoff, angenommen werden. Die Cyangruppe am Bor trägt durch koordinative Bindung ihres freien Elektronenpaares mit der Elektronenlücke eines anderen Boratoms möglicherweise zu einer Vernetzung bei, wie folgendes Schema zeigt:



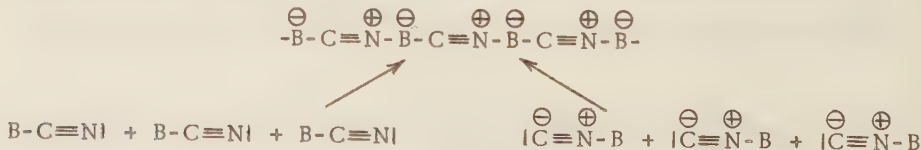
Ausser der Vernetzung von Boratomen einer Kette mit Cyangruppen einer zweiten Kette sind natürlich auch Verknüpfungen möglich, bei denen Boratome verschiedener Ketten mit Cyangruppen anderer Ketten zu verwickelten räumlichen Strukturen zusammentreten.

Strukturen mit einer N-CH₃-Gruppierung sind am Aufbau der Verbindung offenbar nicht beteiligt, da bei der alkalischen Hydrolyse der Substanz kein Methylamin frei wird, was bei einem Strukturelement folgender Art



der Fall sein müsste.

Eine Diskussion, ob die Cyangruppe in Nitril- oder Isonitrilform vorliegt, erübrigt sich, da bei nachfolgender koordinativer Bindung beide Bindungsarten ineinander übergehen, wobei der Stickstoff positiv, das Bor negativ geladen ist:



2. Umsetzung von Diboran mit Blausäure in Diäthyläther

a. bei Zimmertemperatur

Bei 2stündigem Einleiten von Diboran in eine ätherische Lösung von Blausäure kann keine Veränderung der Lösung (Gasentwicklung, Verfärbung) festgestellt

werden. Nach Abziehen des gelösten Diborans im HV bei -120°C erweist sich die zurückbleibende Lösung von Blausäure in Äther frei von Bor (Versuch 2). Es hat also unter diesen Bedingungen im Gegensatz zur Reaktion ohne Lösungsmittel keine Reaktion stattgefunden.

b. beim Siedepunkt des Äthers (34°C)

In gleicher Weise wie bei Versuch 2 wurde in eine siedende ätherische Lösung von Blausäure Diboran eingeleitet. Um dabei Blausäureverluste durch Abdestillieren zu vermeiden, wurde auf den Rückflusskühler ein Trockeneiskühlfinger aufgesetzt (Versuch 3).

Schon nach kurzem Einleiten des Diborans war eine Wasserstoffentwicklung unter Gelbfärbung der Lösung festzustellen. Nach etwa 15minütigem Einleiten bildeten sich an der Kolbenwand rotgelbe Krusten. Nach etwa 1stündigem Einleiten von Diboran wurde die ätherische Lösung von den Krusten abgessogen und im HV bei -50°C Äther und Blausäure rückstandslos abdestilliert.

Die gebildeten Krusten wurden im HV bei ZT von Äther und Blausäure befreit. Sie waren unlöslich in Petroläther, Benzol, Äther, Dioxan und Chloroform, jedoch löslich in THF. In Methanol und Wasser trat Lösung unter schwacher Gasentwicklung ein. Wurde die THF-Lösung mit Äther versetzt, so fiel ein farbloses Öl an. Es wurde abgetrennt und im HV von THF befreit. Hierbei blieb eine gelbliche, blättrige Substanz zurück. Sie enthielt Bor und Cyanid; Amin oder Ammoniak ließen sich nicht nachweisen. Aktiver Wasserstoff war nur mehr in Spuren vorhanden. Bei 230°C zersetzte sich die Substanz zu einer schwarzen Masse, ohne zu schmelzen.

Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass es sich um ein ähnliches Produkt handelte, wie es bei der Umsetzung von Diboran mit Blausäure in Versuch 1 anfiel.

Zur quantitativen Analyse wurde das Reaktionsprodukt alkalisch aufgeschlossen und wie bei Versuch 1 (S. 6) beschrieben analysiert. Die Analysendaten sind aus Tabelle IV zu entnehmen. Teil a) gibt die durch Elementaranalyse und Gruppenanalyse erhaltenen Werte wieder. In Teil b) sind die auf Grund der Werte von Teil a) berechneten Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zusammengestellt. Die Werte für THF wurden aus der Differenz zur Einwaage berechnet. Die Berechtigung der Annahme, diese Differenz einem THF-Gehalt zuzuschreiben, wird durch die annähernde Übereinstimmung der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gesamtwerte aus der Gruppenanalyse mit den Werten, die bei der Elementaranalyse erhalten wurden, bestätigt.

Tabelle IV

a)

Elementaranalyse	41,90 % C	6,13 % H	32,11 % N _{Ges.}
Gruppenanalyse	12,56 % B	27,56 % CN	16,74 % N _K

b)

	% C	% H	% N
ber. aus CN	12,76	-	14,80
ber. aus N _K	14,35	3,50	16,74
ber. für THF	16,91	2,70	-
Summe	44,02	6,20	31,54

Es berechnet sich hieraus ein Molverhältnis von

$$B : CN : N_K : THF = 1,00 : 0,91 : 1,03 : 0,30 \quad \text{oder}$$

eine Zusammensetzung der Verbindung von



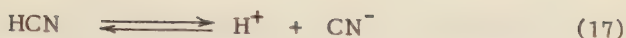
Bei der in diesem Versuch erhaltenen Verbindung handelte es sich demnach um eine annähernd gleiche Verbindung, wie sie in Versuch 1 aus Diboran und Blausäure gebildet wurde.

Das in der Substanz auf Grund der Analyse noch vorhandene THF kann auch im HV bei 80°C nicht entfernt werden. Es ist anzunehmen, dass das THF Cyanidgruppen aus der Koordination mit dem Bor verdrängt und daher die Verbindung $[B(CN)(CH_3N)]_x$ durch Verringerung des Molekulargewichts in THF löslich wird.

3. Umsetzung von Diboran mit Blausäure in THF

a. bei Zimmertemperatur

Im Vergleich zu Äther ist Diboran in THF gut löslich (8,1 g Diboran in 100 ml THF, 1,1 g Diboran in 100 ml Äther)¹⁸. Es wurde deshalb versucht, die in Äther durchgeführte Umsetzung in THF zu wiederholen, da Diboran in THF als Boroxankomplex $>O-BH_3$ vorliegt, und deshalb der Hydridcharakter der Wasserstoffatome verstärkt wird, was zu einer grösseren Reaktionsbereitschaft des Diborans in THF im Gegensatz zu Äther führt. Gleichzeitig wurde erwartet, dass die Reaktion bereits bei ZT im Sinne einer Substitution stattfindet, da das stärker polare THF das Dissoziationsgleichgewicht



infolge der stärkeren Solvatisierungstendenz des THF im Vergleich zu Äther stärker nach rechts verschoben sollte.

Diboran wurde bei ZT in eine Lösung von Blausäure in THF eingeleitet (Blausäure im Überschuss). Unter Wasserstoffentwicklung wurde die Lösung im Laufe von 2 Stunden ölig. Nach Zusatz von Äther konnte aus der Reaktionsmischung ein unlösliches Öl abgeschieden werden. Die überstehende Ätherschicht enthielt neben THF Stickstoff und Bor, jedoch kein Cyanid. Das schwerere, ätherunlösliche Öl ergab eine positive Reaktion auf Cyanid. Es handelte sich bei dem Öl nach der Analyse um annähernd die gleiche wie die in Versuch 3 beschriebene Substanz, die noch durch Spaltprodukte aus THF und Diboran bzw. deren Folgeprodukte aus der Reaktion mit Blausäure verunreinigt war (Versuch 4).

Es zeigt sich, dass die Umsetzung in THF noch weniger übersichtlich als in Äther verläuft. Um einen übersichtlicheren Reaktionsablauf zu erhalten, führten wir die Reaktion bei tieferer Temperatur durch.

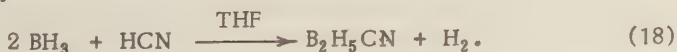
b. bei -20°C

In der HV-Apparatur wurde zu absolutem THF eine abgemessene Menge Blausäure kondensiert und nach Auftauen, Durchrühren und Wiedereinfrieren eine bestimmte Menge Diboran (Molverhältnis $\text{CN} : \text{B}_2\text{H}_6 = 1,12 : 1$) aufkondensiert. Bei -20°C setzte Reaktion unter Wasserstoffentwicklung ein. Nach 3stündiger Reaktionszeit wurde das Gemisch noch 10 Minuten auf 10°C erwärmt, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen. Nach Wiedereinfrieren der Mischung töplerte man den Wasserstoff ab und zog noch vorhandene Blausäure mit THF bei -20°C im HV ab, wobei eine farblose, kristalline Substanz zurückblieb. Im Destillat wurde die nicht verbrauchte Blausäure quantitativ bestimmt (Versuch 6).

Ein Mol Blausäure setzte sich auf Grund der Bestimmungen unter Entwicklung von 1 Mol Wasserstoff und Verbrauch von 1 Mol Diboran um.

Um festzustellen, ob eventuell eine Reduktion der Cyanidgruppe stattgefunden hatte, wurde auf die zurückbleibende Substanz Methanol aufkondensiert. Bei -20°C setzte heftige Wasserstoffentwicklung ein. Der Wasserstoff wurde abgetöplert und das nunmehr als Blausäure vorhandene Cyanid bestimmt. Es ergab sich ein Verhältnis von $\text{B} : \text{CN} : \text{H} = 2 : 1 : 5$.

Die Reaktion zwischen Diboran und Blausäure in THF verlief bei -20°C also nach der Gleichung:



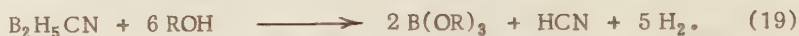
Es erfolgte nur Austausch eines Wasserstoffs gegen Cyanid ohne Reduktion der Cyangruppe.

c. Die Verbindung Boran-cyanboran BH_2CNBH_3

Die nach Gleichung 18 entstandene Verbindung ist ein farbloser, kristalliner Festkörper, der bei $-20^{\circ}C$ schmilzt. Bei Temperaturen oberhalb von $-20^{\circ}C$ bildet sich ein farbloses klares Öl, das sich oberhalb $0^{\circ}C$ unter Bildung einer trüben, zähen Masse zersetzt. Bei raschem Erwärmen erfolgt die Zersetzung unter Verpuffen (Versuch 5). Sie führt zu einem undefinierten, etwas Cyanid- und Amin-haltigen, festen, esterartig riechenden Körper.

Die Verbindung BH_2CNBH_3 löst sich in Äther, THF, etwas in Benzol, nicht in Hexan.

In Wasser und Alkohol erfolgt rasche Zersetzung, wie schon oben beschrieben nach Gl. 19



Kondensiert man zu einer tetrahydrofuranischen Lösung der Verbindung eine bestimmte Menge Trimethylamin, so setzt nach Auftauen und Erwärmen Reaktion unter Ausfallen eines farblosen Niederschlags ein (Versuch 7).

Der Aminüberschuss wurde abgezogen und bestimmt.

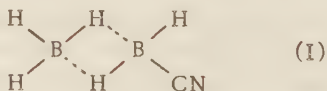
Pro Mol Bor wurden 0.5 Mol Trimethylamin aufgenommen. Aus dem Reaktionsprodukt liess sich jedoch kein N-Trimethyl-borazan Me_3NBH_3 isolieren. Der Verlauf der Reaktion wird vielmehr durch Gleichung 20 beschrieben:



Die ausfallende Substanz ist das Trimethylamin-Anlagerungsprodukt der Verbindung B_2H_5CN .

Aus der Reaktion mit Trimethylamin ergibt sich:

1. dass die beiden Boratome in der Verbindung B_2H_5CN nicht über Wasserstoffbrücken wie im B_2H_6 miteinander verbunden sein können:

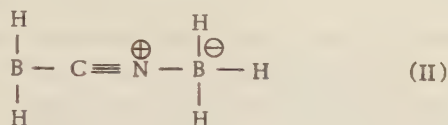


In diesem Falle würde eine Reaktion nach



eintreten, d.h. es würde 1 Mol Amin pro Grammatom Bor verbraucht (in Wirklichkeit 0,5 Mol Aminverbrauch pro Grammatom Bor). Ausserdem müsste hierbei N-Trimethyl-borazan entstehen, was nicht beobachtet wird.

Da eine Hydridbrücke einer Verbindung der Form I durch Amin gesprengt wird, sind die beiden Boratome der Verbindung B_2H_5CN offensichtlich über eine Cyangruppe miteinander verbunden, d.h. ein Boran BH_3 ist koordinativ an die Cyangruppe eines Cyanborans BH_2CN angelagert. In die Elektronenlücke des Cyanborans lagert sich noch ein Trimethylamin ein. Der Verbindung B_2H_5CN kommt also mit grosser Wahrscheinlichkeit die Struktur II zu ^{†)}:



Sie ist als Boran-cyanboran zu bezeichnen.

2. dass die Basizität der Cyangruppe im Cyanboran BH_2CN offensichtlich grösser ist als die des Trimethylamins, da sonst Trimethylamin die CN-B-Bindung lösen und Gl. 21 mit ihren Folgen eintreten würde.

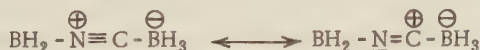
3. dass das eine Boratom im Boran-cyanboran $BH_2C\equiv NBH_3$ noch eine freie Koordinationsstelle aufweist, an der es Verbindungen mit freien Elektronenpaaren wie Amine, THF und Äther anlagert.

Für den Bau des Boran-cyanborans sind zwei Strukturen möglich:

1. der Kohlenstoff der Cyangruppe ist an die BH_2 -Gruppe gebunden (Nitrilform):



2. der Stickstoff der Cyangruppe ist an die BH_2 -Gruppe gebunden (Isonitrilform):

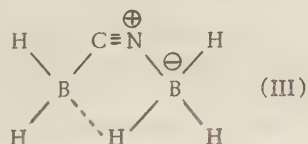


d. Amin-Addukte von Boran-cyanboran (B-cyan-borazan-borane) ^{††)}

Boran-cyanboran addiert infolge seiner Elektronenlücke am Bor Elektronendonatoren wie THF und Amine. Letztere bilden bei Raumtemperatur feste, kristalline Verbindungen oder zähe, nicht flüchtige Öle.

Näher untersucht wurde das N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran und die entsprechenden Anilin- bzw. N-tert.-Butylamin-Analoge.

^{†)} Eine Struktur im Sinne der Formel III ist wegen der geradlinigen Substituentenanordnung an einer Dreifach-Bindung unwahrscheinlich.



^{††)} Können auch als B-(Cyanboranat)-borazane bezeichnet werden.

α. N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran $\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CNBH}_3$

Das Borazan bildet sich wie beschrieben beim Zusammenfügen der Komponenten Trimethylamin und Boran-cyanboran (Versuch 7):



Die Verbindung löst sich in Benzol und Methylalkohol; in THF und Äther ist sie schwer löslich, in Hexan und Halogenkohlenwasserstoffen ist sie unlöslich. Aus heissem Wasser lässt sie sich ohne Zersetzung umkristallisieren. Durch Lösen in Methanol und Ausfällen mit der gleichen Menge Wasser lässt sich die Verbindung reinigen. In beiden Fällen erhält man farblose, kristalline Schuppen (Bor-säure-ähnliches Aussehen). Das N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran schmilzt bei 129°C . Es sublimiert bei 150°C im HV.

Das Infrarot-Spektrum des N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran $\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CNBH}_3$ gleicht dem des N-Trimethyl-borazans [†]) Me_3NBH_3 , von dem es sich nur durch die naturgemäss geforderte Cyanid-Bande unterscheidet, die bei 2220 cm^{-1} liegt.

Die Substanz ist chemisch weitgehend resistent. Mit wässriger 2n Natronlauge und 2n Schwefelsäure wie mit halbkonzentrierter methanolischer Schwefelsäure erfolgt in der Kälte keine Zersetzung. Erst nach Erhitzen der Verbindung mit 2n Natronlauge im Bombenrohr auf 150°C ist eine Bestimmung des Hydridwasserstoffes und des Cyanids möglich. Das Bor ist erst nach Kochen der Verbindung mit konz. Schwefelsäure der quantitativen Bestimmung zugänglich.

Analysenergebnisse:

	% B	% N	% C	% H	% CN	% H _{Hy}	% NMe ₃
gef.	19,00	23,92	42,01	12,25	23,05	4,35	50,18
ber.	19,35	25,23	42,97	12,52	23,37	4,47	52,87

(Die C-, H- und N-Werte ergeben sich aus der Verbrennungsanalyse, die B-, H_{Hy}- (Hydridwasserstoff), CN- und NMe₃-Werte aus der Gruppenanalyse).

Molekulargewicht in Benzol:

gef.	112.6	ber.	111.8
------	-------	------	-------

β. N-Phenyl-B-cyan-borazan-boran $\text{PhNH}_2 - \text{BH}_2\text{CN} - \text{BH}_3$

N-Phenyl-B-cyan-borazan-boran wird beim Zusammengeben der Komponenten Anilin und Boran-cyanboran erhalten. Beim Einengen der ätherischen Lösung

[†]) Ein IR-Spektrum des N-Trimethyl-borazans wurde mir freundlicherweise von H. Beyer, München, zur Verfügung gestellt.

fällt es in Form farbloser, blättchenförmiger Kristalle an (Versuch 8). Die Verbindung ist weit weniger stabil als ihr N-Trimethyl-Analoges. Sie hydrolysiert bereits in der Kälte langsam, in der Wärme rasch:



Das Lösungsverhalten gleicht dem der Trimethylaminverbindung. Die Verbindung schmilzt im geschlossenen Rohr bei 157°C .

γ. N-tert.-Butyl-B-cyan-borazan-boran t-Bu-NH₂-BH₂CN-BH₃

Das N-tert-Butyl-boran-cyanborazan wird durch Zugabe von tert-Butyl-amin zum Boran-cyanboran dargestellt (Versuch 9). Durch Lösen in Methanol, wobei Verunreinigungen zu flüchtigen Produkten hydrolysieren, und Abdestillieren des Methanols im HV wird es als farbloses, klares, flüssiges und analysenreines Produkt gewonnen.

Das Cyanborazan ist unlöslich in Benzol und Wasser, löslich in Äther, THF und Methanol. In Wasser erfolgt langsame Hydrolyse, die mit 2n Schwefelsäure in wenigen Minuten beendet ist.

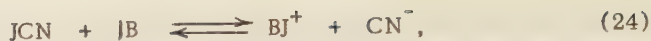
Bei Temperaturen über 75°C zersetzt sich die Verbindung unter Bildung einer zähen, trüben Masse.

II. Umsetzung von Diboran mit Halogencyanen

Die Halogencyane gleichen in ihrer Reaktionsfähigkeit weitgehend den Halogenen. Während bei den Halogenen das Molekül aus 2 gleichen Hälften aufgebaut ist, und daher die Reaktion von BH_3 mit dem Partner nur in einer Richtung laufen kann, sind bei den Halogencyanen, die aus 2 verschiedenen Molekülhälften bestehen, naturgemäss mehrere Reaktionsarten möglich, die ihrerseits von der Polarisationsrichtung des Halogencyans abhängen.

Betrachtet man hierbei die Abstufung der Polarisation sowie deren Richtung, so sind in unpolaren Lösungsmitteln nach I. W. ZWARTSENBURG¹⁹ die Halogencyane im Sinne von $\text{X}^+ - \text{CN}^-$ polarisiert. Da sich die Ultrarot- und Ultraviolett-spektren der Halogencyane nicht wesentlich unterscheiden, liegen gleiche Polarisationsverhältnisse vor.

F. FAIERBROTHERS²⁰ und unabhängig davon R. HASZELDINE²¹ konnten jedoch feststellen, dass in polaren, d.h. elektronenliefernden Lösungsmitteln, Jodcyan eine höhere Polarität aufweist als in inerten, und sie interpretieren die Zunahme der Polarisation als eine stärkere Polarisierung des Jodcyans nach $\text{J}^+ - \text{CN}^-$, sofern man nicht eine Reaktion des Lösungsmittels mit dem Jodcyan in folgender Form annimmt:



wozu Untersuchungen von L. AUDRITH und E. BIR²² Anlass geben. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt H. GILLMAN²³ auf Grund von ultraviolett-spektroskopischen Untersuchungen. Er beobachtete in polaren Lösungsmitteln eine Verschiebung des UV-Spektrums beim Jodcyan zu höheren Frequenzen, während das Lösungsmittel keinen Einfluss auf die Bromcyanspektren zeigte.

F. FAIERBROTHERS diskutiert auch die energetischen Verhältnisse der Aufspaltung der Halogenacyane und kommt zu dem Ergebnis, dass im Falle des Jodcyans eine Aufspaltung im Sinne von $\text{J}^+ - \text{CN}^-$, bei Chlorcyan im Sinne von $\text{Cl}^- \cdot \text{CN}^+$ energetisch bevorzugt ist. Über die Dissoziation in Ionen lassen sich bei Bromcyan keine Aussagen machen. Offensichtlich ist hier der elektronegative Charakter der beiden Gruppen gleich gross.

Nach CLEAR und STREIGHT²⁴ liegen auf Grund einer Titration nach I. SAMPEY^{25 +)} im Bromcyan 89,2%, im Jodcyan 99,99% Brom bzw. Jod als Halogenkationen vor. Die Ergebnisse stimmen mit der bekannten Erfahrung überein, dass Jodcyan bei der Hydrolyse Jod und Jodat liefert und die mittlere Oxydationsstufe des Broms und Jods grösser als -1 ist, weshalb sie gegenüber reduzierenden Stoffen als Oxydationsmittel wirken²⁶, im Gegensatz zum Chlorcyan, bei dessen Hydrolyse immer nur die Oxydationsstufe -1 des Chlors, also Chlorid gefunden wird.

Die Hydrolysenreaktion verläuft beim Chlorcyan quantitativ nach:



Auf Grund derartiger Hydrolysenreaktionen kommt T. KIKRIDAI²⁷ zur Anschauung, dass Chlor- und Bromcyan in negatives Halogen und positives Cyanat gespalten wird.

Die Spaltung des Chlorcyans in Chlorid und Cyankation CN^+ zeigt A. WOLF²⁸, der bei der Reaktion von Eisen(III)-chlorid mit Chlorcyan einen Komplex $[\text{FeCl}_4]^- \text{CN}^+$ nach



erhielt. Bei der Elektrolyse dieses Komplexes wird an der Kathode Dicyan gebildet, infolge der Entladung von CN^+ -Kationen.

+) Sampey titriert positives Halogen in einer Halogen-Kohlenstoff-Bindung mit Zinn(II)-chlorid nach:



Es wird der Verbrauch an Zinn(II)-chlorid gemessen.

Die Reaktion der Halogenacyane mit Grignard-Verbindungen führt im Falle des Chlorcyans zu Alkyl- bzw. Arylcyaniden, beim Bromcyan werden sowohl Cyanide wie Bromide gebildet, während beim Jodcyan nur Jodide entstehen^{2,9}, so dass hier eine Polarisationsumkehr zumindest im Reaktionszustand vom Chlorcyan zum Jodcyan deutlich wird.

Nach dem Gesagten ist anzunehmen, dass sich in einem stark polaren Lösungsmittel wie THF Jodcyan als Jodcyanid, Chlorcyan als Cyanchlorid verhält. Wenn sich auch keine eindeutigen Voraussagen über den Reaktionsverlauf von Diboran⁺ mit Halogencyanen machen lassen, so kann man annehmen, dass eine Reaktion im Sinne von



den Vorrang haben sollte.

Als stark polares und damit die Reaktionsfähigkeit erhöhendes Lösungsmittel sollte THF wegen der zu erwartenden thermisch instabilen Reaktionsprodukte eine Reaktionsführung bei niederen Temperaturen erlauben; zudem hat es den Vorteil, dass sich Diboran, wie schon erwähnt, wesentlich besser darin als in anderen polaren Lösungsmitteln wie z.B. Äther löst.

1. Umsetzung von Diboran mit Jodcyan

Kondensiert man zu einer THF-Jodcyan-Lösung im HV Diboran im Molverhältnis 1 : 1 und erwärmt auf -70°C, so färbt sich die anfangs klare und farblose Lösung rotbraun. Bei weiterem Erwärmen auf -40°C beginnt eine Wasserstoffentwicklung unter Entfärbung der Lösung und Bildung eines Niederschlags, der bei -20°C wieder gelöst wird (Versuch 10). Die Molzahl des entwickelten Wasserstoffs entspricht der des eingesetzten Jodcyans. Das bei -30°C abdestillierte Lösungsmittel ist jodid-, cyanid- und borfrei.

Ein Molverhältnis von B : CN = 2 : 1 im abdestillierten Methanol nach der Methanolyse der Umsetzungsprodukte, lässt auf die Bildung von Boran-cyanboran BH_2CNBH_3 schließen.

Da der gesamte eingesetzte Hydridwasserstoff als Reaktionswasserstoff bzw. als Methanolysenwasserstoff bestimmbar ist, kann eine Reduktion der CN-Dreifachbindung nicht stattgefunden haben. Zudem wird das gesamte, als Jodcyan eingesetzte Cyanid, sei es im Methanolysen-Destillat ($\frac{2}{3}$) sei es im Rückstand ($\frac{1}{3}$), wieder gefunden.

⁺) Wie erwähnt liegt Diboran in THF als Boroxan vor, doch wird der Einfachheit wegen Diboran bzw. BH_3 geschrieben.

Einen Beweis für die Bildung des als Reaktionsprodukt vermuteten Boran-cyanborans liefert die Umsetzung der Reaktionsprodukte von Jodcyan und Diboran mit Trimethylamin. Es kann hierbei das N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran in 66% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Jodcyan, isoliert werden. Daneben wird N-Trimethyl-borazan gefunden (Versuch 11).

Die Bildung eines Borancyans BH_2CN findet offensichtlich nicht statt, da die Isolierung eines N-Trimethyl-B-cyan-borazans $\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CN}$ nicht gelingt.

Demnach ist anzunehmen, dass Diboran und Jodcyan nach Gleichung 28



reagieren. Diese Gleichung macht eine Ausbeute von 66% an Hydrolysencyanid (Versuch 10) wie an Boran-cyanborazan (Versuch 11), d.h. eine Ausbeute von 66% an Boran-cyanboran in beiden Versuchen verständlich. In jedem Falle wurde mit einem Ansatzverhältnis von Diboran : Jodcyan = 1 : 1 gearbeitet, d.h. mit 66% der nach Gleichung 28 geforderten Diboranzmenge. Das hierbei überschüssig eingesetzte Jodcyan kann sich dann mit dem vorerst noch hypothetischen Jodboran BH_2J , das seinerseits nicht mit Trimethylamin reagiert (vgl. S. 23), weiter umgesetzt haben. Die Bildung des N-Trimethyl-borazans kann durch die Disproportionierung des Jodborans nach



und nachfolgende Borazanbildung $\text{BH}_3 + \text{NMe}_3 \longrightarrow \text{Me}_3\text{NBH}_3$ erklärt werden. Dass diese Annahme näherungsweise zutreffend ist, werden wir später sehen (vgl. S. 22).

Zur quantitativen Reaktionsführung wurde in Versuch 12 mehr Diboran eingesetzt, als dem Molverhältnis Diboran : Jodcyan = 1,5 : 1 entspricht. Zur Isolierung des in Versuch 10 beobachteten, als Jodboran vermuteten Festkörpers wurde eine Temperatur von -30°C bei allen Operationen nicht überschritten. Der Festkörper konnte nach Abtöplern des Reaktionswasserstoffs und Abdestillieren des überschüssigen Diborans und nach Aufschlännen in frischem THF bei -40°C mit einer Tieftemperaturfritte abfiltriert werden.

Die Analyse des Festkörpers, durch Zersetzen mit einem Äther-Wasser-Gemisch zur Verlangsamung der äusserst heftigen Hydrolyse, lieferte ein Molverhältnis von B : H : J = 1 : 2 : 1, wie es für ein Jodboran BH_2J zu fordern ist.

Bei einem Ansatzverhältnis von Diboran : Jodcyan = 1,5 : 1 verläuft die Umsetzung quantitativ nach Gleichung 28. Ein Überschuss an Diboran wird unverändert zurückerhalten. Die Molzahl des entwickelten Wasserstoffs entspricht wieder der des eingesetzten Jodcyans. Bei Zugabe von Trimethylamin zum Filtrat bildet sich die stöchiometrische Menge von N-Trimethyl-B-cyan-borazan-

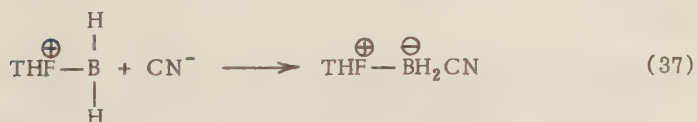
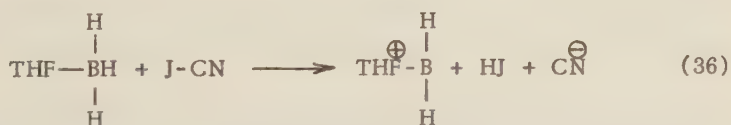
boran. Wenn auch nicht das gesamte eingesetzte Jod als Jodboran erfasst werden kann, da letztere Verbindung wegen ihrer Zersetzlichkeit bzw. Reaktionsfähigkeit mit dem Lösungsmittel bei Temperaturen über -20°C schlecht zu handhaben ist, so findet sich doch der Rest an Jodid in dem Waschwasser der Gefäße (Hängenbleiben des Jodborans), so dass alle Reaktionsprodukte quantitativ erfasst werden konnten.

Der Reaktionsmechanismus der Umsetzung von Diboran mit Jodcyan wird wahrscheinlich durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben.

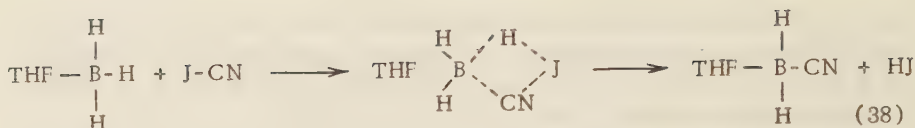


In einer Primärreaktion greift das Jodkation, das in THF in Form von $\text{>O}^{\oplus}\text{-J--CN}^{\ominus}$ stabilisiert ist, ein Hydrid-Anion des Boroxanmoleküls an, in dem der Wasserstoff einen stärker negativen Charakter besitzt als in Diboran.

Es erfolgt formal eine Reaktion nach



Im Prinzip handelt es sich hier um eine Reaktion am "Kohlenstoff", dem die 4bindigen Borverbindungen vergleichbar sind (nukleophiler Substitutionsverlauf am vierwertigen Kohlenstoff nach einem Push-Pull-Prozess unter Walden-Umkehr). Bei der Übertragung der Verhältnisse am Kohlenstoffatom auf 4bindiges Bor muss man jedoch berücksichtigen, dass das Bor negativ geladen ist, so dass ein nukleophiler Angriff des Halogenidanions im Vergleich zum Kohlenstoff erschwert wird. Deshalb ist ein beidseitiger Angriff des Agens in seiner polaren Form energetisch wahrscheinlicher. Obige Reaktionen laufen dann auf diese Weise nach



Eingehende kinetische Untersuchungen des Reaktionsmechanismus sind zur Klärung dieser Frage erforderlich.

Das nach der Primärreaktion (30) gebildete Cyanboran stabilisiert sich nach Gl. 31 unter Anlagerung von BH_3 an das freie Elektronenpaar der CN-Gruppe. Der Jodwasserstoff seinerseits kann sowohl mit einem weiteren Boranmolekül unter Bildung von Monojodboran und Wasserstoff - nach dem Mechanismus von Gl. 38 - als auch mit Jodcyan unter Bildung von Jod und Blausäure weiterreagieren. Auf die letztere Reaktion deutet das intermediäre Auftreten der Jodfarbe während der Reaktion hin. Diese Reaktion ist im wässrigen System analog.⁵⁰ Der nach Gl. 33 gebildete Cyanwasserstoff reagiert in bekannter Weise (vgl. S. 11) nach Gl. 34 weiter, während das nach Gl. 33 entstandene Jod mit weiterem Diboran nach Gl. 32 bzw. 35 weiterreagiert.

2. Umsetzung von Diboran mit Jod

Das Auftreten von Monojodboran BH_2J , das wahrscheinlich als Tetrahydrofuranat vorliegt, bei der Umsetzung von Diboran mit Jodcyan machte es notwendig, dessen Eigenschaften zu untersuchen, da es in der Literatur im Gegensatz zu Chlorboran-Ätherat $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot \text{OR}_2$ und Bromboran-Ätherat $\text{BH}_2\text{Br} \cdot \text{OR}_2$ ³¹ noch nicht beschrieben ist. Über die Umsetzung von Jod mit gasförmigem Diboran berichten A. STOCK und E. FOHLAND³². Sie isolierten als Umsetzungsprodukte Öle undefinierter Zusammensetzung, Bor-trijodid und ein Monojod-diboran $\text{B}_2\text{H}_5\text{J}$.

Die Darstellung des Jodborans sollte auf Grund der vorstehend beschriebenen Ergebnisse durch Umsetzung von Jod mit Diboran in einem polaren Lösungsmittel gelingen.

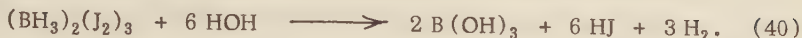
a. Umsetzung von Diboran mit Jod in Äther

Wird in eine Jod-Äther-Lösung Diboran einkondensiert und das Gemisch auf -70°C erwärmt, so bildet sich ein braunes viskoses Öl (Versuch 13). Die überstehende, vorher tief rotbraune Lösung, hellt sich nach schwach gelb auf. Auf Grund der Stoffbilanz (überschüssiges Diboran wird mit Äther bei -70°C im HV abdestilliert) absorbiert 1 Mol Diboran 3 Mole Jod, so dass eine Reaktion nach der Bruttogleichung



stattgefunden haben muss. Wasserstoff wird bei der Reaktion nicht gebildet.

Die Hydrolyse der Substanz verläuft äusserst stürmisch gemäss Gl. 40



Die "Verbindung" $(\text{BH}_3)_2(\text{J}_2)_3$ enthält noch Äther (1 Mol pro Mol BH_3) gebunden (Versuch 14).

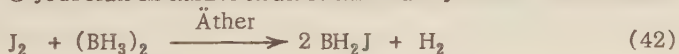
Setzt man Jod mit Diboran in Gegenwart von Äther in der HV-Apparatur im Molverhältnis 1 : 1 bei 0°C um (Versuch 15), so dauert die Umsetzung des Öls mit weiterem Diboran bis zum Verschwinden jeglicher Färbung bei einem Umsatz von ca. 10 mMol 10 Stunden, wobei pro Mol Jod 1 Mol Wasserstoff gebildet wird. Beim Abkühlen der klaren farblosen Lösung fällt eine geringe Menge eines farblosen Niederschlags aus, in dem Bor und Jod im Verhältnis 1 : 1 vorliegen. In dem bei -40°C von den Reaktionsprodukten abdestillierten Lösungsmittel befindet sich Diboran und ein Borsäureester. Von dem eingesetzten Jod sind nur noch 5,2% in Form des erwähnten Niederschlags mit Silbernitrat titrierbar (vgl. Gl. 43).

Eine Isolierung des Jodborans gelingt durch rasches Einleiten eines Diboranstroms in eine ätherische Jodlösung bei -20°C. Das Jodboran fällt als kristalliner, farbloser Niederschlag aus und kann mit einer Tieftemperaturfritte von der Lösung abgetrennt werden (Versuch 16). Es wird in einer Ausbeute von 85% erhalten. Die Hydrolyse des Festkörpers verläuft äusserst stürmisch nach



Beim Erwärmen auf 0°C zerläuft die Verbindung unter Abgabe von Diboran und Jodwasserstoff.

Da sich bei -20°C Jodboran in kurzer Reaktionszeit aus Jod und Diboran nach



bildet, muss bei längerem Stehen des Jodborans in Äther ein Angriff des Lösungsmittels erfolgen, da anorganisch gebundenes Jod in organisch gebundenes Jod übergeht. Für die geringen Ausbeuten an Jodboran bei der Reaktion im HV (Versuch 15) muss eine Ätherspaltungsreaktion verantwortlich gemacht werden. Infolge langsamer Diffusion von Diboran aus dem Gasraum in die Reaktionslösung (Diboran ist in Äther schlecht löslich) wird die Bildungsreaktion des Jodborans in Versuch 15 nach Gl. 42 stark verlangsamt, so dass die an und für sich langsamere Ätherspaltungsreaktion den Vorrang erhält.

Wie die Ätherspaltung vor sich geht, zeigt Versuch 15. Auf Grund der stöchiometrischen Wasserstoffentwicklung nach Gl. 42 muss primär pro Grammatom Jod ein Mol Jodboran entstanden sein. Dieses Jodboran spaltet den Äther unter Bildung von Alkyljodid und Alkoxyboran gemäss

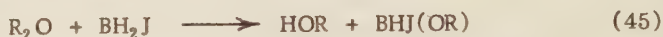


Das Jodid kann auf Grund seiner organischen Bindung nicht mehr mit Silbernitrat gefällt werden. Das Alkoxyboran wird als solches, oder in Form seiner Disproportionierungsprodukte ³³ nach



im Destillat der Reaktionsprodukte gefunden.

Eine Spaltungsreaktion nach



scheidet aus, da in einer Folgereaktion der gebildete Alkohol mit einem Hydridwasserstoff nach



reagieren müsste, im Versuch aber nur so viel Wasserstoff gefunden wurde, wie der Bildungsreaktion des Jodborans nach Gl. 42 entspricht.

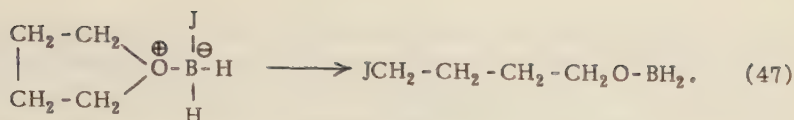
Eine Spaltung nach Gl. 45 ist auch wenig wahrscheinlich, da BH-Bindungen in Äther stabil sind, während Borhalogenide die Ätherbindung spalten. Die Geschwindigkeit der Ätherspaltung ist ihrerseits eine Funktion des am Bor gebundenen Halogens und des Äthers selbst.

b. Umsetzung von Diboran mit Jod in THF

Im Gegensatz zur Reaktion von Diboran mit Jod in Äther gibt die Reaktion in THF auch in der HV-Apparatur rasch bei -40°C in quantitativer Ausbeute Jodboran (Versuch 17). Die Bildung eines öligen Zwischenprodukts wird in diesem System nicht beobachtet. Pro Mol Jod entsteht 1 Mol Wasserstoff.

Die im Gegensatz zu Äther wesentlich raschere Bildung von Jodboran in THF ist auf die grössere Reaktionsfähigkeit des Borwasserstoffs als Boroxan im Vergleich zu Diboran zurückzuführen, da Diboran mit Äther keinen Boroxankomplex bildet, sondern als Diboran B_2H_6 gelöst wird und die Wasserstoffatome einen geringeren negativen Charakter als im Boroxankomplex besitzen. Dazu kommt, dass THF stärker polarisierend auf ein Jodmolekül im Sinne von $\text{J}^{\oplus}\text{-J}^{\ominus}$ als Äther einwirkt.

Das in THF gewonnene Jodboran enthält noch 1 Mol THF gebunden (Versuch 19). Das Jodboran hydrolysiert beim Stehen an der Luft unter Jodwasserstoffabgabe. Bei Temperaturen über -20°C zersetzt es sich in trockenem Zustand unter beträchtlicher Erwärmung. Wird das Jodboran bei -20°C 12 Stunden in THF-Suspension belassen, so wird das gesamte Jod organisch gebunden, vermutlich nach



Werden alle flüchtigen Reaktionsprodukte im HV bei -20°C abgezogen, so bleibt ein schmieriger, undefinierter Körper zurück, der laufend Diboran abspaltet (Versuch 18), wohl durch Disproportionierung des postulierten Zwischenprodukts nach



Im Gegensatz zu Chlorboran-Ätherat gelingt es nicht ³⁴, Jodboran mit Trimethylamin zu einem N-Trimethyl-B-jod-borazan $\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{J}$ nach



umzusetzen (Versuch 20).

Auch tert-Butylamin bildet mit Jodboran kein Borazyl-ammonium-jodid nach



(Versuch 21).

Setzt man bei -30°C um, so wird der grösste Teil des Amins zurückerhalten und nur etwas Borazan aus dem Zersetzungs-diboran des Jodborans (nach Gl. 44) gebildet. Bei Reaktionstemperaturen von 0°C ist nur noch Ätherpsaltungsreaktion zu beobachten, da nur Borazane zu isolieren sind.

Von den beiden konkurrierenden Reaktionen, nämlich der Spaltungsreaktion



und der Verdrängungsreaktion



hat wohl die erstere deshalb den Vorzug, weil die Reaktionsteilnehmer bereits in einem Molekül vereint innermolekular nach einer SN_1 -Reaktion weiterreagieren, während bei einer Verdrängungsreaktion nach einem SN_2 -Mechanismus der Herantritt des Amins infolge des grossen Jodatoms erschwert ist, obwohl die Jodborazane nahezu ebenso stabil sind wie die Chlorborazane ³⁴.

Der Versuch, im Jodboran ein Wasserstoffatom mittels Blausäure durch Cyanid nach



zu ersetzen (Versuch 22), verlief negativ. Während Diboran in THF bei -20°C

noch in geringem Masse mit Blausäure reagiert, wird die Reaktionsfähigkeit der B-H-Bindung im Jodboran offensichtlich durch den positiv induktiven Effekt des Jods herabgesetzt, da dieser den negativen Charakter des Hydridwasserstoffs herabsetzt. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur ist wegen der dann in den Vordergrund tretenden Ätherspaltung nicht möglich.

Ein Austausch von Jodid gegen Cyanid im Mono-Jodboran mit Blausäure in Gegenwart von Trimethylamin nach



gelingt nicht (Versuch 23). Es werden die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen.

3. Umsetzung von Diboran mit Bromcyan

Bei der Umsetzung von Bromcyan mit Diboran in THF im Molverhältnis 1 : 1 wird im Gegensatz zum Jodcyan die CN-Dreifachbindung auch reduktiv angegriffen (Versuch 24). Bei der Methanolyse des im HV bei -20°C nicht flüchtigen Reaktionsproduktes können nur noch 64,5% des eingesetzten Cyanids als Blausäure abdestilliert werden. Im Rückstand bleibt ein trübes, zähes Gemisch, in dem der Rest des eingesetzten Cyanids nur in Form von Kjeldahl-Stickstoff quantitativ bestimmt werden kann. Obwohl bei der Reaktion pro Mol Bromcyan ein Mol Wasserstoff entsteht, bleibt bei der Hydrolyse ein Defizit von 32,3% des gefundenen zum berechneten Hydridwasserstoff.

Das Molverhältnis von B : CN : H = 2 : 1 : 5 im Methanoldestillat gibt zu der Vermutung Anlass, dass auch hier ein Boran-cyanboran gebildet wird. Eine Isolierung der Verbindung gelingt durch Überführung in das N-Trimethylamin-Addukt, das sich beim Umsatz der Reaktionsprodukte aus Diboran und Bromcyan mit Trimethylamin in 62,1% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Bromcyan, gewinnen lässt (Versuch 25).

Da bei der Aufarbeitung des ätherischen Filtrats auch N-Trimethylborazan Me_3NBH_3 und N-Trimethyl-B-brom-borazan $\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{Br}$, wenn auch in geringer Ausbeute, isoliert werden können, wird die Umsetzung von Diboran mit Bromcyan offensichtlich durch Gl. 55 beschrieben

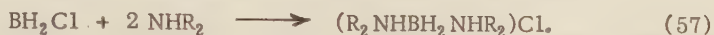


Die im Verhältnis zum Boran-cyanborazan zu geringe Ausbeute an Bromcyan, das ja im gleichen Mol-Prozentsatz anfallen sollte, lässt sich durch die Sekundärreaktion des Bromborans mit THF erklären. In Analogie zum Jodboran (vgl. S. 23) wird dabei letztlich Diboran (neben anderen Produkten) gebildet, welches sich dann mit Trimethylamin zum N-Trimethylborazan umsetzt.

Das im Waschwasser des Boran-cyanborans gefundene Trimethylammonium-bromid resultiert vermutlich aus einer Bromwasserstoffabspaltung des bei der THF-Spaltung entstehenden Alkylbromids mit Trimethylamin:



Im Laufe der Untersuchungen wurden die Borazylammonium-Salze bekannt. Neben anderen Methoden konnten H. BEYER und H. NÖTH ³⁴ ein Borazylammoniumchlorid aus einem Chlorboran und einem Amin darstellen nach



Diese Reaktion geht quantitativ vor sich.

Die Anwendung der Reaktion nach Gl. 57 sollte daher eine quantitative Isolierung des aus der Reaktion von Diboran mit Bromcyan entstehenden Bromborans BH_2Br (vgl. Gl. 55) ermöglichen. Wird zu dem genannten Reaktionsgemisch tert-Butylamin hinzugefügt, so wird in der Tat das tert-Butyl-borazyl-tert-butylammoniumbromid ($\text{t-BuNH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{-t-BuBr}$) in einer Ausbeute von 69,4% als ätherunlösliches Salz gewonnen (Versuch 26).

Die Isolierung geringer Mengen tert-Butyl-borazan lässt darauf schliessen, dass ein Teil des Reduktionsprodukts der CN-Dreifachbindung noch Boran anlagert.

Die Umsetzung von Diboran mit Bromcyan verläuft offensichtlich in 2 Richtungen: in einem Fall wird die Br-C-Bindung des Bromcyans unter Beibehaltung der CN-Dreifachbindung hydrierend gespalten, im anderen Fall die CN-Dreifachbindung reduktiv angegriffen. Die Reduktion erfolgt wahrscheinlich nach folgendem Schema:

a. Spaltung der Br-C-Bindung

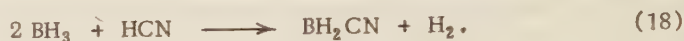
Infolge einer gewissen δ^+ -Ladung des Kohlenstoffs der Cyangruppe auf Grund des induktiven Effekts des Bromatoms greift ein Hydridwasserstoff eines Borans den Kohlenstoff nukleophil an, was auf die Substitution eines Bromid-Anions durch ein Hydrid-Anion hinauskommt. Die Reaktion kann nach dem gleichen Schema, wie es beim Jodcyan beschrieben ist (vgl. S. 19), vor sich gehen, nur dass hier die Polarisationsrichtung umgekehrt nach Br-CN angenommen wird, die Reaktion also formal nach



verläuft ⁺).

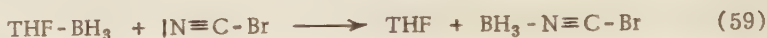
⁺) Da man beim Bromcyan keine sicheren Aussagen über die Polarisationsrichtung machen kann, besteht auch die Möglichkeit, dass Bromcyan ähnlich wie Jodcyan mit Diboran reagiert.

In einer Folgereaktion reagiert die gebildete Blausäure mit Diboran weiter nach



b. Hydrierung der CN-Dreifachbindung

In einer Austauschreaktion kann THF aus dem Boroxanmolekül durch ein Bromcyan nach

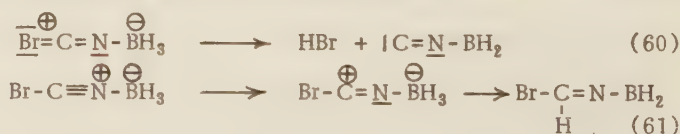


verdrängt werden. Diese Möglichkeit gewinnt insofern an Gewicht, als das Elektronenangebot des Stickstoffs des Bromcyanmoleküls durch eine Mesomerieform II verstärkt wird:



Nach Th. MOELLER³⁵ soll die Struktur II zu 33% an der Elektronenstruktur des Bromcyanmoleküls beteiligt sein.

Additionsverbindungen des Typs $\text{RCN} \rightarrow \text{BX}_3$ sind stabil, wenn R ein Alkylrest und X ein Wasserstoff ist, d.h. Boranaddukte an Alkylcyaniden vorliegen³⁶, z.B. $\text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{BH}_3$, und wenn R ein Halogen oder Wasserstoff und X ein Halogen ist, d.h. wenn Borhalogenidaddukte von Halogencyanen oder Cyanwasserstoff, z.B. $\text{ClCN} \rightarrow \text{BCl}_3$ oder $\text{HCN} \rightarrow \text{BCl}_3$, vorliegen. Ist X in letzterem Fall ein Hydridanion, so erfolgt infolge der Positivierung des Kohlenstoffatoms der Cyangruppe eine innermolekulare Hydrierung der CN-Dreifachbindung:



Hierbei entstehende Doppelbindungen können dann ihrerseits weiter reduziert werden. Keine näheren Aussagen lassen sich machen, wie derartige Zwischenkörper unter HBr-Abspaltung und Polymerisation weiterreagieren. Eine Bromwasserstoff-Abspaltung eventuell nach Gl. 60 ist anzunehmen, da bei der Umsetzung von Diboran mit Bromcyan die entwickelte Wasserstoffmenge dem eingesetzten Bromcyan entspricht und nach $\text{BH}_3 + \text{HBr} \longrightarrow \text{BH}_2\text{Br} + \text{H}_2$ über den Betrag an Wasserstoff, der auf Grund der Umsetzung des Diborans mit Blausäure nach Gl. 18 entsteht, erhöht wird. Dass die Reduktion der CN-Dreifachbindung im Bromcyanmolekül erfolgt und nicht in der nach Gl. 58 gebildeten Blausäure, ergibt sich daraus, dass letztere bei den angegebenen Reaktionsbedingungen quantitativ Boran-cyanboran ohne Nebenreaktionen bildet (vgl. S. 11).

4. Umsetzung von Diboran mit Chlorcyan

Kondensiert man zu einer Diboran-THF-Lösung Chlorcyan im Molverhältnis 1 : 1 und erwärmt auf -20°C , so werden auch bei 10stündigem Stehen des Reaktionsgemisches nur bis zu 20% des nach



zu erwartenden Wasserstoffs entwickelt. Lässt man einen Überschuss an Diboran auf Chlorcyan einwirken, so wird etwas mehr Diboran, als dem Molverhältnis 1 : 1 entspricht, verbraucht (Versuche 27 und 28); bei einem Chlor-cyan-Überschuss setzen sich die Partner im Molverhältnis 1 : 1 um (Versuch 29).

Bei der Methanolyse des von flüchtigen Reaktionsprodukten befreiten, öligen Rückstandes, werden nur noch ca. 50% des eingesetzten Chlorcyans als Blausäure erhalten. Der andere Teil kann nur noch in Form von Kjeldahl-Stickstoff bestimmt werden. Auch kann man nur noch 76% des Chlors mit Silbernitrat als Chlorid titrieren. Die CN-Dreifachbindung des Chlorcyans wird also durch Diboran stärker reduziert als die des Bromcyans.

Aus dem Reaktionsgemisch können durch Einwirken von Trimethylamin oder tert-Butylamin definierte Verbindungen isoliert werden.

Bei der Umsetzung des Reaktionsgemisches in Äther mit Trimethylamin entsteht N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran in 47,6% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Chlorcyan, als ätherunlösliches Produkt. Aus dem Filtrat lässt sich durch Sublimation im HV bei ZT N-Trimethyl-borazan Me_3NBH_3 , durch Sublimation bei 50°C N-Trimethyl-B-chlor-borazan, letzteres in 39,6% Ausbeute, isolieren (Versuch 30).

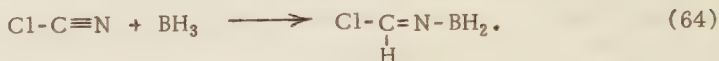
Wird zu dem Reaktionsgemisch von Diboran und Chlorcyan in Äther tert-Butylamin hinzugefügt, so bildet sich tert-Butyl-borazyl-ammonium-chlorid in einer Ausbeute von 48,8% als ätherunlösliches Produkt (Versuch 31). Aus dem Ätherfiltrat kann noch tert-Butyl-borazan ($\text{t-Bu-NH}_2\text{BH}_3$) isoliert werden.

Wie die Umsetzungen des Reaktionsgemisches von Diboran und Chlorcyan mit Aminen und Methanol zeigen, reagieren nur 50% des Chlorcyans als Pseudohalogen mit Diboran nach Gl. 62, da bei den einzelnen Umsetzungen die gleichen Prozentsätze an Cyan-borazan, Borazyl-ammonium-chlorid und freiem Cyanid gewonnen werden konnten.

Wie beim Bromcyan sind auch beim Chlorcyan zwei Angriffsmöglichkeiten des Boranmoleküls gegeben: einmal Spaltung der Chlorcyan-Bindung, d.h. Reaktion des Chlorcyans als Pseudohalogen nach



zum anderen der Angriff des Boranmoleküls an der CN-Dreifachbindung, d.h. Reaktion des Chlorcyans als Chlor-ameisensäure-nitril nach

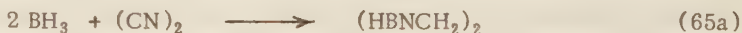


Im Gegensatz zum Bromcyan sind hier beide Möglichkeiten gleichberechtigt.

5. Umsetzung von Diboran mit Dicyan

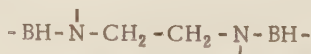
Werden Diboran und Dicyan in THF zusammenkondensiert, so entsteht beim Auftauen und Erwärmen auf -15°C schlagartig ein gelblicher Festkörper. Die Partner setzen sich, unabhängig davon, welcher im Überschuss gewählt wird, im Verhältnis 1 : 1 um (Versuche 32 und 33). Bei der Reaktion wird weder Blausäure noch Wasserstoff gebildet.

Das feste Reaktionsprodukt ist unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; Methanol und Wasser lösen unter Wasserstoffentwicklung. Cyanid ist im Hydrolysat nicht zu finden. Die quantitative Analyse des Festkörpers ergibt ein Molverhältnis von Bor : Wasserstoff : Stickstoff = 1 : 1 : 1. Daraus geht hervor, dass 2 der 3 Hydridwasserstoffe eines Boranmoleküls zur Reduktion verbraucht werden, was einer Reaktion



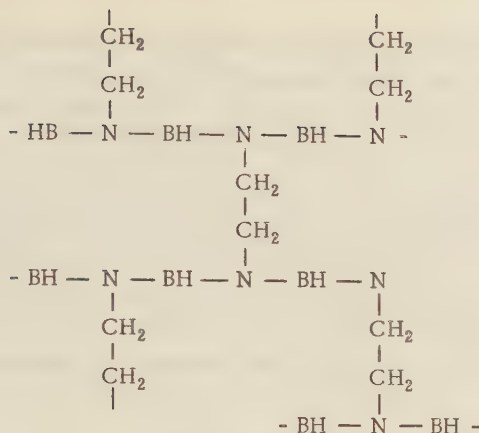
entspricht. Eine Spaltung der N-C- bzw. C-C-Bindung des Dicyans erfolgt nicht, da im Hydrolysat des Festkörpers Äthylendiamin $\text{H}_2\text{NCH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2$ als einziges Amin in Form des Benzoylamids nachgewiesen werden kann. Damit wird gleichzeitig gezeigt, dass das Dicyan zur Stufe des Äthylendiamins reduziert wird, in Übereinstimmung mit dem Verbrauch von 2 Hydrid-Wasserstoffen je Cyangruppe (Versuch 34).

Diese Ergebnisse sprechen für einen Aufbau des Festkörpers aus folgenden Einheiten:

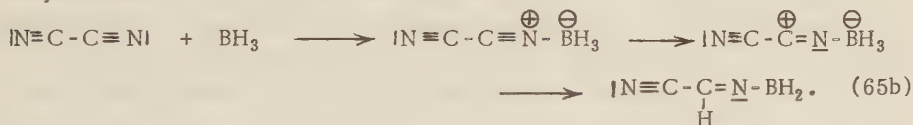


Die Strukturereinheit $\text{HB}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}=\text{BH}$ ist wenig wahrscheinlich, da BN-Doppelbindungen dieser Art nicht stabil sind. Die Unlöslichkeit des Produkts in vielen Lösungsmitteln spricht für einen polymeren Aufbau ^{†)}

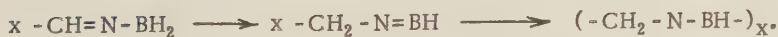
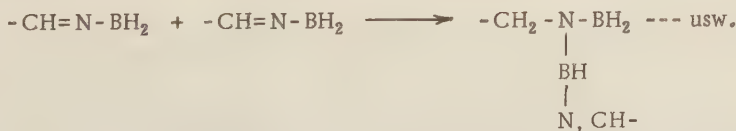
^{†)} Die Einlagerung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome einer Kette an die Elektronenlücken von Boratomen anderer Ketten kann eine weitere Vernetzung bewirken, soweit diese Elektronenpaare nicht durch "Rückkopplung" im Sinne von $-\text{HB}-\underset{\text{I}}{\text{N}}-\text{BH} \longrightarrow -\text{HB}=\underset{\text{I}}{\text{N}}=\text{BH}-$ fixiert werden.



Der Festkörper ist demnach aus BN-Ketten zusammengesetzt, die ihrerseits über Äthylengruppen miteinander verknüpft sind. Diese Verbindung kann als Poly-[äthylen-dis-imidoboran] bezeichnet werden. Im Einklang mit dieser Struktur des Reaktionsprodukts steht der Reaktionsverlauf der Umsetzung von Diboran mit Dicyan nach



Das Boranmolekül aktiviert infolge Anlagerung an das freie Elektronenpaar des Stickstoffs der Cyangruppe die CN-Dreifachbindung und hydriert anschliessend den positivierten Kohlenstoff. Das entstehende Zwischenprodukt reagiert inter- oder intramolekular nach dem gleichen Mechanismus weiter. In beiden Fällen entsteht ein polymeres Produkt obiger Struktur, das im ersten Fall direkt, im zweiten durch Polymerisation von BN-Doppelbindungen gebildet wird:

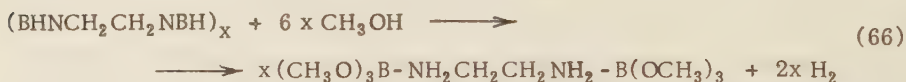


Interessant ist in diesem Zusammenhang der Vergleich der Reduktion des Dicyans mit der durch Grignard-Verbindungen³⁸; diese führt entweder zur Reduktion der beiden formal dreiwertigen Kohlenstoffatome zu zweiwertigen, oder aber zur Aufspaltung der C-C-Bindung unter Metallcyanid- und Alkylnitril-

Bildung. Während sich Dicyan gegenüber Grignard-Verbindungen auch als Pseudohalogen verhält, reagiert es mit Diboran nur noch als Dinitril der Oxalsäure, wobei hier jedoch die Reduktion bis zur Aminstufe fortschreitet, während sie im Falle der Grignard-Verbindungen auf der Iminstufe stehenbleibt.

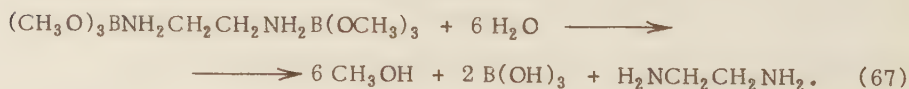
Bei der Umsetzung von Diboran mit Dicyan in Äther wird gleichfalls ein festes Produkt erhalten, das in seinem Aussehen dem oben beschriebenen gleicht, sich jedoch beim Trocknen explosiv zersetzt. Offenbar werden noch intakte CN-Gruppen durch BH_3 -Gruppen explosionsartig reduziert, wie auch Gasgemische von Diboran und Dicyan äusserst explosiv sind (A. Jahn unveröffentlicht) (Versuch 35).

Die Hydrolyse des Poly-[äthyl-bis-imidoborans] mit Methanol verläuft nach Gl. 66



im Einklang mit der Alkoholyse von BH^{39} - und BN^{40} Bindungen. Das hierbei entstehende Di-Additionsprodukt von Borsäuremethylester an Äthylendiamin kann im HV bei ZT in farblosen Kristallen sublimiert werden (Versuch 37). Mit Methanol ist es bei -30°C in einer Art Wasserdampfdestillation flüchtig, (Versuch 36). Im geschlossenen Rohr schmilzt es bei 78°C unter Zersetzung. Bei längerem Erhitzen auf 80°C zerfällt es in Borsäuremethylester und Äthylendiamin. Auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen ist es in Benzol, in dem es sich nur schlecht löst, in die Komponenten zerfallen. Die Löslichkeit ist in Äther und Methanol gut, in Petroläther ist das Additionsprodukt unlöslich.

Von Wasser wird es unter Bildung von Borsäure, Äthylendiamin und Methanol hydrolysiert.



Die Hydrolyse erfolgt auch beim Stehen der Verbindung an der Luft.

Einen Strukturbeweis für das erhaltene Di-Additionsprodukt liefert die Synthese aus den Komponenten Borsäuremethylester und Äthylendiamin. Während S. VENKATARAMARAJ ⁴¹ bei einem Ansatzverhältnis von 1 : 1 das Mono-Additionsprodukt darstellte, entsteht bei einem Ansatzverhältnis von 2 : 1 das Di-Additionsprodukt (Versuch 38).

Die hierbei erhaltene Verbindung ist mit der durch Methanolyse des Polymerprodukts erhaltenen identisch.

III. Zusammenfassung und Diskussion der Umsetzung von Diboran mit Blausäure, Halogencyanen und Dicyan

Bei den genannten Umsetzungen bildet sich als einzige Bor-Cyan-Verbindung Boran-cyanboran, BH_2CNBH_3 , das im Falle der Umsetzung von Diboran mit Cyan-Wasserstoff als solches gefasst werden kann. In allen anderen Fällen gelingt die Isolierung in Form des N-Trimethyl-Adduktes $\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CNBH}_3$. Während bei der Umsetzung von Diboran mit Blausäure und mit Jodcyan kein Angriff auf die Cyan-gruppe erfolgt, tritt im Falle des Chlor- und Bromcyans die Reduktion der CN-Dreifachgruppe als Konkurrenzreaktion auf, die im Falle des Dicyans zur alleinigen Reaktion wird, unter vollständiger Reduktion des Dicyans zum Äthylendiamin. Die Umsetzungen lassen sich demnach 3 Typen zuordnen:

1. alleinige Spaltung der X-C-Bindung: Beispiel Cyanwasserstoff und Jodcyan,
2. sowohl Spaltung der X-C-Bindung, als auch Reduktion der Cyangruppe: Beispiele Bromcyan und Chlorcyan,
3. alleinige Reduktion der Cyangruppe: Beispiel Dicyan.

Es fällt hierbei ein Zusammenhang des Reaktionsverlaufs mit der Polarität der Halogen-Kohlenstoff-Bindung der Halogenocyane auf. Da die Elektronegativität der Halogene und des Wasserstoffs in der Reihe Chlor > Brom > Jod > Wasserstoff fällt, kann der Wasserstoff nach Pauling als "schwerstes Halogen" betrachtet werden und Cyanwasserstoff ordnet sich demnach als "schwerstes Halogencyan" in die Gruppe der Halogenocyane nach dem Jodcyan ein.

Zu 1: Cyanwasserstoff und, abfallend in der Stärke, Jodcyan werden in Donor-solventien gemäss $\text{X}^{\oplus}\text{CN}^{\ominus}$ polarisiert, so dass man als Grenzstruktur in THF einen Komplex aus Proton bzw. Jodkation mit dem THF annehmen kann. Als angreifendes Agens wirkt hierbei das Halogenkation, das elektrophil dem Diboran ein Hydrid-Anion entreisst, wie es bei der Umsetzung des Diborans mit Jodcyan näher beschrieben ist.

An diese Primärreaktion schliessen sich die bei den einzelnen Umsetzungen beschriebenen Folgereaktionen an.

Es ist ohne weiteres verständlich, dass ein Cyanboran BH_2CN und auch ein Jodboran BH_2J von einem weiteren Halogenkation weniger leicht angegriffen wird als ein Boran, da in beiden Fällen der nukleophile Charakter des Hydridwasserstoffs infolge Positivierung durch den Substituenten herabgesetzt wird.

Beim Borancyan wird die Polarisierung der BH-Bindung wegen der Mesomerie der Cyangruppe geschwächt,



analog wie der Wasserstoff am α -Kohlenstoff eines Alkylcyanids eine Positivierung erfährt.

Die Schwächung der Reaktionsfähigkeit der BH-Bindung in Jodboran ist auf den positiven induktiven Effekt des Jodatoms zurückzuführen. Im Verhältnis zu einer C-J-Bindung dürfte dieser Effekt bei einer B-J-Bindung wegen des grösseren Negativitätsunterschieds der B-J- (0,4 Einheiten) gegenüber der C-J-Bindung (0,1 Einheiten) stärker ausgeprägt sein.

Zu 2: Die unterschiedlichen Ausbeuten an Boran-Cyanboran lassen sich auf die verschiedene Polarisierbarkeit der Halogenatome und im Gegensatz zu den Umsetzungen von Jodcyan und Blausäure, bei denen Boran-cyanboran quantitativ gebildet wird, auf die verschiedene Polarisationsrichtung der Halogencyanmoleküle zurückführen.

Da eine negativ polarisierte Cyangruppe bei den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht reduziert wird, als Folge der Erschwerung eines Angriffs eines Hydridanions auf ein gleichfalls negativiertes Teilchen, wird angenommen, dass sowohl beim Brom- wie beim Chlorcyan eine Polarisierung im Sinne von $X^{\ominus}CN^{\oplus}$ vorliegt. Der Reaktionsverlauf lässt sich dann als nukleophile Substitution eines Halogenids an einer Halogen-Kohlenstoff-Bindung durch ein Hydridanion betrachten. Die Geschwindigkeit der Substitution nimmt gemäss den allgemeinen Substitutionsregeln in Richtung der schwereren Halogenen zu, so dass eine Substitution beim Bromcyan schneller verläuft als beim Chlorcyan und den Vorrang vor einer, wegen der Positivierung der Cyangruppe gleichfalls möglichen Reduktion der CN-Dreifachbindung hat.

Zu 3: Die oben genannten Ausführungen machen es verständlich, dass in Dicyan, in dem keine Polarisierung der C-C-Bindung vorliegt, nur noch reduktiver Angriff auf die CN-Dreifachbindung erfolgt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die Halogenocyane mit steigender Polarisierbarkeit gegenüber Diboran als Pseudohalogenide und umgekehrt verstärkt als Halogenameisensäurenitrile verhalten.

B. Umsetzung von Lithium-cyanboranat $Li(BH_2CN)$ mit Diboran, Chlorwasserstoff und Trimethylammoniumchlorid

I. Darstellung von Lithium-cyanboranat

Das Lithium-cyanboranat stellten erstmals G. WITTIG und H. BILLE ⁷ aus Lithiumboranat und Blausäure in Äther nach Gl. 68 dar:



Wir fanden eine weitere, einfache Darstellungsmethode in der Bildung des Komplexes aus den Komponenten Lithiumcyanid und Diboran:



Leitet man Diboran in ätherische Lithiumcyanid-Suspension ein, so beobachtet man ein völliges Auflösen des festen Lithiumcyanids unter Abscheidung eines Ätheratöls (Versuch 39). Hierbei ist lediglich zu beachten, dass kein Diboran-Überschuss zur Anwendung kommt (vgl. B, II 1).

II. Umsetzung von Lithium-cyanboranat mit Diboran

1. Darstellung eines Lithium-cyanboranat-borans $\text{LiBH}_3\text{CNBH}_3$

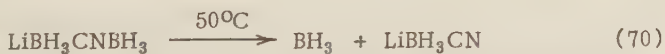
Aus dem Verhalten des Boran-cyanborans gegenüber Trimethylamin, das zur Bildung der Verbindung $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{B}_2\text{H}_5\text{CN}$ führt, ohne dass N-Trimethyl-borazan abgespalten wird, folgerten wir, dass die Struktur dieser Verbindung $\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CNBH}_3$ sei. Demzufolge sollte es möglich sein, auch an die CN-Gruppe des Lithium-cyanboranats ein Mol Boran BH_3 anzulagern. Zu einer frisch nach Gl. 68 dargestellten Lithium-cyanboranat-Emulsion ^{†)} in Äther wurde ein Überschuss von Diboran aufkondensiert. Nach Auftauen erwärmte man unter Rühren mittels eines Magnetrührers. Bei ca. -30°C bildete sich sprunghaft eine klare Lösung, aus der sich plötzlich unter Trübung wieder ein Öl abschied. Nach 1stündiger Reaktionszeit wurde der Äther mit überschüssigem Diboran bei -20°C abgezogen. Es blieb ein klares, farbloses Öl zurück (Versuch 40).

Auf Grund der reagierten Menge Diboran hatte folgende Reaktion stattgefunden:



2. Eigenschaften des Lithium-cyanboranat-borans $\text{LiBH}_3\text{CNBH}_3$

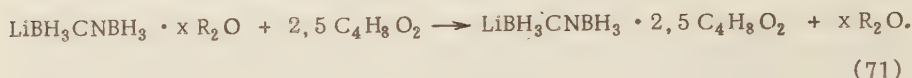
Die Komplexverbindung Lithium-cyanboranat-boran bildet ein um -25°C schmelzendes Ätherat. Bei höheren Temperaturen stellt sie ein in Äther praktisch unlösliches, farbloses, viskoses Öl dar (ähnlich dem Lithium-cyanboranat). Der Äther kann erst bei 50°C im HV entfernt werden. Hierbei tritt aber bereits Diboran-Abspaltung ein, d.h. die Verbindung zerfällt bei dieser Temperatur in Umkehrung ihrer Bildungsgleichung:



(Versuch 41).

^{†)} Lithium-cyanboranat wurde bei diesem und folgenden Versuchen jeweils aus Lithium-boranat und überschüssiger Blausäure nach Gl. 68 frisch dargestellt, wenn es in stöchiometrischer Menge zum Einsatz kommen sollte. Die Reaktion

Aus der ätherischen Emulsion lässt sich das Lithium-cyanboranat-boran mit Dioxan als Festkörper ausfällen. Es enthält dann noch 2,5 Mol Dioxan, die im HV bei ZT nicht entfernt werden können (Versuch 42):



Im Gegensatz zum Methanol-resistenten Lithium-cyanboranat wird Lithium-cyanboranat-boran von Methanol langsam unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Borsäure-trimethylester angegriffen (Versuch 43). In 8 Stunden sind 55% der nach Gl. 72 zu erwartenden Mengen Wasserstoff und Borsäureester entstanden:

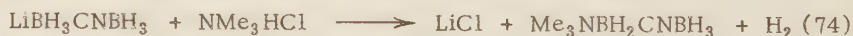


Die Umsetzung des Komplexes mit ätherischem Chlorwasserstoff im Verhältnis 1 : 1 verläuft wie beim Lithiumboranat unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von ätherunlöslichem Lithiumchlorid. Hierbei wird der Grundkörper Boran-cyanboran freigesetzt (Versuch 44):



Die Identifizierung des Boran-cyanborans erfolgt durch Bildung des Trimethylamin-Addukts. Der Aminverbrauch entspricht der Menge des zu erwartenden Boran-cyanborans.

In Versuch 44 war es möglich, aus Lithium-cyanboranat-boran in zwei Reaktionsschritten (1. Chlorwasserstoff, 2. Trimethylamin) ein N-Trimethyl-B-cyanborazan-boran darzustellen. Es sollte daher ev. möglich sein, das Borazan direkt in einer Stufe mit Trimethyl-ammonium-chlorid nach



zu synthetisieren.

Beim Kochen der beiden Komponenten in Äther konnte jedoch keine Veränderung des Reaktionsgemisches beobachtet werden. Die Acidität des Trimethylammonium-chlorids ist offensichtlich zur Spaltung des Boratkomplexes zu gering (Versuch 45).

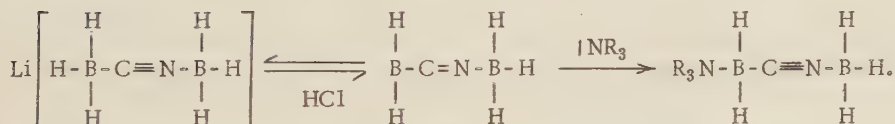
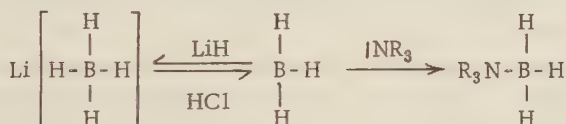
⁺) nach Gl. 68 geht quantitativ vor sich. Es entspricht die Molzahl des Lithium-cyanboranats der des eingesetzten Lithiumboranats. Letztere ist bequem und genau zu bestimmen. Nur so war ein quantitativer Einsatz von Lithium-cyanboranat gewährleistet, da dieses in Äther ein unlösliches, öliges Ätherat bildet, das wechselnde Mengen Äther gebunden hält.

Das Cyanboranat-boran-Anion besitzt eine ausgeglichene Elektronenstruktur. Es vermag sich durch Ausbildung zweier mesomerer Grenzformen zu stabilisieren.



Die Nitril- und Isonitrilform der ursprünglichen B-CN-Bindung gehen in ein und dieselbe Form über.

Die Komplexverbindung Lithium-cyanboranat-boran ist den Cyanborazan-boranen $\text{R}_3\text{NBH}_2\text{CNBH}_3$ zur Seite zu stellen, ähnlich wie Lithiumboranat den Borazanen. Der Grundkörper ist in einem Fall Boran-cyanboran BH_2CNBH_3 , im anderen Boran BH_3 . In beiden Fällen ist die Tendenz des ungesättigten Boratoms, seine Elektronenlücke aufzufüllen, der Grund zur Komplex- bzw. Borazanbildung. Der Elektronenlieferant ist bei den Boranatkomplexen das Hydridanion, bei den Borazanen das Amin:



III. Umsetzung von Lithium-cyanboranat mit Chlorwasserstoff

Lithium-boranat wird nach



von Chlorwasserstoff zersetzt. In einer analogen Reaktion sollte aus Lithium-cyanboranat mit Chlorwasserstoff ein Cyanboran gebildet werden.

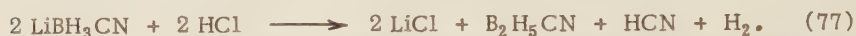


Wird im HV auf eine bekannte Menge Lithium-cyanboranat in ätherischer Emulsion eine eingestellte ätherische Chlorwasserstofflösung im Molverhältnis 1 : 1 aufkondensiert und erwärmt, so setzt bei -30°C Reaktion unter Wasserstoffentwicklung und Ausfallen eines Niederschlags ein.

Der Wasserstoff wird abgetöplert und bei -30°C der Äther abgezogen. Das Destillat enthält Blausäure. Auf den Rückstand wird frischer Äther aufkondensiert und

der Niederschlag - Lithiumchlorid - abfiltriert. Wird vom Filtrat der Äther wiederum bei -30°C abgezogen, so bleibt eine ölige Flüssigkeit, die Cyanid, Bor und aktiven Wasserstoff enthält, zurück (Versuch 46).

Die quantitative Verfolgung der Reaktion ergibt, dass die eine Hälfte des in Lithium-cyanboranat gebundenen Cyanids als Blausäure abdestilliert. Die andere Hälfte befindet sich noch als Cyanid in der öligen Flüssigkeit, d.h. die Cyanidgruppe wird nicht reduziert. Alles eingesetzte Chlorid fällt als Lithiumchlorid aus. Je Mol eingesetzten Chlorwasserstoffs bildet sich $\frac{1}{2}$ Mol Wasserstoff. Die Reaktion verläuft demnach nach Gl. 77:



Kondensiert man auf den Destillationsrückstand Trimethylamin, so bildet sich in quantitativer Reaktion das N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran $\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CNBH}_3$ nach Gl. 20 (Versuch 47).

Die beschriebene Umsetzung ist die einfachste und bequemste Methode Boran-cyanboran BH_2CNBH_3 in ätherischer Lösung darzustellen. Man erhält quantitativ ein fast farbloses Mono-Ätherat, das bei -80°C erstarrt (Versuch 48).

Es ist anzunehmen, dass die Primärstufe der Umsetzung von Lithium-cyanboranat mit Chlorwasserstoff ähnlich wie die Zersetzung von Lithium-boranat mit Chlorwasserstoff verläuft:



Die entstandenen komplexen Säuren sind instabil und zerfallen nach:



An Gleichung 81 schliesst sich Gleichung 70 an:



Das hierbei gebildete $\text{Li}(\text{BH}_3\text{CNBH}_3)$ reagiert dann mit weiterem Chlorwasserstoff nach Gl. 73 weiter:



IV. Umsetzung von Lithium-boranat mit Trimethylammoniumchlorid

Nach vorherigem Versuch liess sich ein Boran-cyanborazan in 2 Stufen (1. Chlorwasserstoff, 2. Amin) aus Lithium-cyanboranat darstellen. Dies gab Anlass zum Versuch, dieses Boran-cyanborazan auch direkt durch Umsatz des Amin-hydrochlorids mit dem Cyanboranat gemäss Gl. 82



zu synthetisieren.

Beim Kochen einer ätherischen Emulsion von Lithium-cyanboranat mit trockenem Trimethylammonium-chlorid kann eine Veränderung der Reaktionsteilnehmer nicht festgestellt werden. Nach dem Kochen wird das Reaktionsgemisch mit Wasser zersetzt. Bei der Hydrolyse bleibt kein fester Rückstand. N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran wird demnach nicht gebildet, da offensichtlich die Acidität des Trimethylammonium-ions zur Zerstörung des Lithium-cyanboranat-Komplexes zu gering ist, im Gegensatz zur Reaktion mit Lithiumboranat, bei der ohne weiteres Borazane gebildet werden:



(Versuch 49).

C. Umsetzung von Lithiumboranat mit Halogencyanen und Dicyan

Die Reaktionen von Lithiumboranat mit Halogencyanen und Dicyan waren sowohl im Vergleich zu denen des Diborans als auch zu den beschriebenen Umsetzungen des Lithium-cyanboranats von Interesse.

Während im Diboranmolekül der polare Charakter der BH-Bindung nur wenig ausgeprägt ist, nimmt die Polarität über das THF-Boroxan zum Lithium-boranat zu. So liegt Lithiumboranat a priori als polare Verbindung vor, wodurch auch der Hydridcharakter der Wasserstoffatome gegenüber einfachen Borwasserstoffen verstärkt ist.

Demnach sollte beim Lithiumboranat ein gesteigerter Ersatz des Wasserstoffs durch andere Substituenten, in unserem Fall durch Cyanid, möglich sein, als im Boranmolekül. Dass im Lithiumboranat mit Blausäure nur 1 Wasserstoffatom ersetzt werden kann, besagt hierbei weniger, da der elektrophile Charakter des Wasserstoffatoms der Blausäure im Gegensatz zu Halogenkationen wesentlich schwächer ausgeprägt ist, und die Elektrophilität dieses Wasserstoffs bei dem stärker nukleophilen Hydridcharakter der Aluminiumhydride zu einem Austausch genügt (vgl. S. 2).

Weiterhin sollten hierbei entstehende höhere Cyankomplexe wegen der ebenfalls starken Nukleophilität der Cyanidgruppen beständig sein.

1. Umsetzung von Lithiumboranat mit Bromcyan

Bromcyan ist leichter darstellbar und besser zu handhaben als Chlorcyan. Deshalb wurde es in erster Linie zu orientierenden Versuchen eingesetzt.

1. Umsetzung im Molverhältnis 1 : 2

Zu einer auf -40°C gekühlten, ätherischen Lithiumboranat-Lösung wird eine ätherische Bromcyan-Lösung zugetropft. Unter Wasserstoffentwicklung tritt heftige Reaktion ein. Die anfangs klare Lösung wird über gelb rot-braun. Ein schmieriger brauner Körper fällt aus. Nach Abgiessen des Äthers wird die angefallene Substanz im HV getrocknet. Sie enthält Bor und Stickstoff, aber kein Cyanid. In der Ätherlösung befindet sich neben Lithiumbromid etwas Borbromid (Versuch 50).

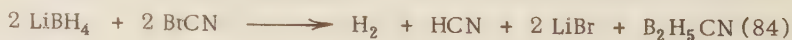
2. Umsetzung im Verhältnis 1 : 1

Zu einer eingefrorenen ätherischen Lithiumboranat-Lösung wird Bromcyan im Molverhältnis 1 : 1 hinzugefroren, und das Reaktionsgefäß mit dem Hochvakuum verbunden.

Beim Erwärmen auf -50°C setzt Reaktion unter Wasserstoffentwicklung ein. Nach Abtöplern des Wasserstoffs wird der Äther mit leicht flüchtigen Reaktionsprodukten bei -40°C abgezogen. Die qualitative Analyse ergab die Abwesenheit von Bor im Destillat, jedoch Anwesenheit beträchtlicher Mengen an Blausäure. Der Rückstand enthält Bromid, Cyanid, Wasserstoff und Bor (Versuch 51).

Bei der Reaktion entwickelt sich je Mol eingesetzten Bromcyans $\frac{1}{2}$ Mol Wasserstoff. Die Hälfte des eingesetzten Cyanids (in Form des Bromcyans) findet sich im Destillat als Blausäure, die andere Hälfte des Cyanids im nicht flüchtigen Rückstand.

Das Ergebnis legt einen Reaktionsverlauf nach



nahe.

In einem weiteren Ansatz wurde nach Abdestillieren der flüchtigen Anteile das zurückbleibende Gemisch mit Dioxan versetzt. Hierbei fiel die nach Gl. 84 zu erwartende Menge Lithium-bromid aus (Versuch 52).

Im Filtrat wurde das Dioxan bei -15°C im HV abgezogen und auf den öligen Rückstand Trimethylamin aufkondensiert. Der gebildete Festkörper erwies sich

als das bekannte N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran (Versuch 52). Somit ist Gl. 84 experimentell gesichert.

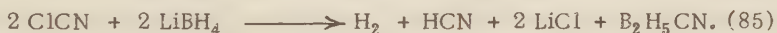
II. Umsetzung von Lithiumboranat mit Chlorcyan

1. im Molverhältnis 1 : 1

In eine ätherische Lithium-borant-Lösung wurde im HV aus einer Wägeampulle eine bekannte Menge Chlorcyan eingebracht. Nach langsamem Erwärmen setzte bei -60°C lebhaft Reaktion unter Wasserstoffentwicklung ein. Beim Erwärmen der Reaktionsmischung auf -30°C fiel Lithiumchlorid als farbloser Niederschlag aus. Nach Abpumpen des Wasserstoffs wurden in üblicher Weise die leicht flüchtigen Stoffe mit Äther bei -30°C abgezogen. Auf den Rückstand wurde frischer Äther aufkondensiert, das Lithiumchlorid abfiltriert und zur Lösung Trimethylamin hinzudestilliert. Es bildete sich wieder das bekannte N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran (Versuch 53).

Die quantitative Verfolgung der Reaktion ergab die gleichen Verhältnisse, wie sie bei der Umsetzung von Lithiumboranat mit Bromcyan beschrieben sind (C, 12).

Der Reaktionsablauf wird durch Gl. 85, analog Gl. 84 wiedergegeben:



2. im Molverhältnis 2 : 1

Vergleicht man die Reaktion von Chlorwasserstoff mit Lithiumcyanboranat mit der von Brom- und Chlorcyan mit Lithiumboranat, so stellt man eine weitgehende Ähnlichkeit fest:



Bereits bei der ersten Umsetzung (Gl. 76) postulierten wir als Zwischenprodukt der Reaktion die Verbindung $\text{LiBH}_3\text{CNBH}_3$. Auf Grund der Analogie obiger Umsetzungen sollte man, so die Annahme zurecht besteht, dieses Produkt bei der Umsetzung von Lithiumboranat und Chlorcyan im Molverhältnis 2 : 1 nachweisen können.

Wird in eine ätherische Lithiumboranat-Lösung im HV Chlorcyan bei -50°C eingebracht, so setzt eine intensive Reaktion unter Wasserstoffentwicklung ein. Nach Einrühren des gesamten Chlorcyans sind in der Reaktionsfalle 3 Phasen zu beobachten: ein farbloser Festkörper, ein viskoses Öl und überstehende Ätherlösung (Versuch 54).

Der gebildete Wasserstoff wurde abgetöplert. Es hatte sich je Mol eingesetzten Chlorcyans 1 Mol Wasserstoff gebildet. Der Äther wurde bei -50°C abgezogen. Er enthielt weder Bor noch Cyanid, d.h. bei der Reaktion war weder Diboran noch Cyanwasserstoff entstanden.

In der Reaktionsfalle blieben das Öl und der Festkörper zurück. Beide wurden durch Zentrifugieren voneinander getrennt. Der Festkörper erwies sich als Lithiumchlorid. Die Chloridmenge entsprach der Chlormenge des eingesetzten Chlorcyans. Auf das Öl wurde nach Auswaschen mit Äther im HV ätherischer Chlorwasserstoff im Molverhältnis 1 : 1 zum eingesetzten Lithiumboranat aufkondensiert. Nach Erwärmen auf -30°C entwickelte sich Wasserstoff unter Bildung eines Niederschlags. Die Lösung wurde homogen.

Im bei -30°C abgezogenen Äther befand sich weder Bor noch Cyanid, was für die Abwesenheit von Lithium-boranat, bzw. Lithium-cyanboranat in dem Öl spricht.

Auf das hierbei zurückbleibende viskose Öl wurde Äther und Trimethylamin aufdestilliert. Es fiel eine farblose Substanz aus, die sich als das bekannte N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran erwies.

Daraus geht hervor, dass es sich bei dem aus der Reaktion von Chlorcyan und Lithiumboranat entstandenen Öl um das Lithium-cyanboranat-boran $\text{LiBH}_3\text{CNBH}_3$ handelte (vgl. B, II S. 33).

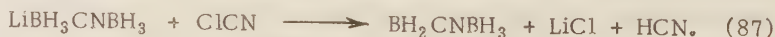
Demnach reagiert Lithiumboranat mit Chlorcyan im Molverhältnis 2 : 1 nach



3. Diskussion der Reaktion zwischen Lithiumboranat und Chlorcyan

Ist bei der Umsetzung von Lithiumboranat mit Chlorcyan im Molverhältnis 1 : 1 das Lithiumboranat örtlich im Überschuss vorhanden, d.h. wird das Chlorcyan langsam in eine Lithiumboranat-Lösung eingeleitet, so muss die Reaktion über die Bildung von Lithium-cyanboranat-boran $\text{LiBH}_3\text{CNBH}_3$ verlaufen, das, wie vorher beschrieben, bei einem Umsatz im Molverhältnis Lithiumboranat : Chlorcyan = 2 : 1 gebildet wird.

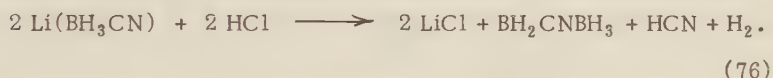
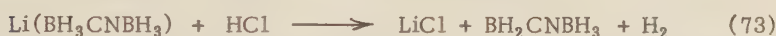
Die bei der Umsetzung im Verhältnis 1 : 1 erhaltenen Reaktionsprodukte sind also das Ergebnis zweier hintereinander verlaufender Reaktionen:



Die Bruttozusammensetzung der Reaktionsteilnehmer ist bei der Umsetzung von Chlorcyan mit Lithiumboranat im Verhältnis 1 : 1 wie bei der Umsetzung

von Lithium-cyanboranat mit Chlorwasserstoff im Verhältnis 1 : 1 die gleiche. In beiden Fällen bilden sich ein und dieselben Reaktionsprodukte. Es ist also völlig gleichgültig, ob bereits eine Cyangruppe am Bor gebunden ist oder nicht. Man kann daher annehmen, dass die gleichen Zwischenprodukte auftreten, bzw. dass das Lithiumcyanboranat als Zwischenprodukt bei der Umsetzung von Lithiumboranat mit Chlorcyan gebildet wird.

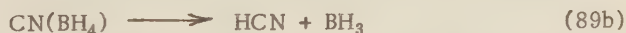
Zunächst wirkt, wie bereits dargelegt, Chlorwasserstoff auf Lithium-cyanboranat unter Bildung von Lithiumchlorid und Cyan-borwasserstoffsäure $\text{H}(\text{BH}_3\text{CN})$ ein. Letztere ist instabil und zerfällt in Blausäure und Diboran, so dass insgesamt Gl. 88 resultiert, an die sich die experimentell gesicherten Reaktionsschritte (70) und (73) anschliessen:



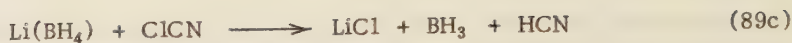
Der Primärschritt der Reaktion zwischen Chlorcyan und Lithiumboranat besteht wahrscheinlich in der Bildung von Lithiumchlorid und Cyanboranat



Das Cyanboranat ist naturgemäss instabil und zerfällt in einer innermolekularen Redoxreaktion gemäss



so dass insgesamt Gl. 89c erhalten wird. Die freie Blausäure greift nun ihrerseits Lithiumboranat unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Lithium-cyanboranat $\text{Li}(\text{BH}_3\text{CN})$ an, an das sich gebildetes Boran zu Lithium-cyanboranat-boran $\text{Li}(\text{BH}_3\text{CNBH}_3)$ anzulagern vermag. Schliesslich reagiert dieses mit einem weiteren Mol Chlorcyan nach Gl. 87 weiter, wobei vermutlich als Zwischenprodukt $\text{CN}(\text{BH}_3\text{CNBH}_3)$ auftritt, das in einer inneren Redoxreaktion zu Blausäure und Boran-cyanboran BH_2CNBH_3 zerfällt:



III. Umsetzung von Lithiumboranat mit Jodcyan

1. Umsetzung von Lithiumboranat mit Jodcyan im Molverhältnis 5 : 1 in Hexan

Th. RENNER ⁴² beschreibt, dass bei der Umsetzung von Jod mit Lithiumboranat in Hexan Borjodid entsteht:



Wenn man annimmt, dass die Reaktion über den Angriff eines Jodkations an der Boranatgruppe unter Jodwasserstoffbildung erfolgt, so ist unter analogen Versuchsbedingungen zu erwarten, dass die Umsetzung von Jodcyan mit Lithiumboranat zu einer B-CN-Bindung nach



führt. Setzt man zu einer Suspension von Lithiumboranat in Hexan unter Stickstoffatmosphäre langsam Jodcyan hinzu, so tritt eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung und Rotfärbung (Jod) der Lösung ein. Daneben entsteht ein schmieriges, braunes Produkt, das Bor, Amin und Cyanid enthält. Der Festkörper wird abzentrifugiert. Bei Zugabe von Äther zum Festprodukt bildet sich ein braunes Öl, das sich nach Reinigung als Lithium-cyanboranat erweist (Versuch 55).

Lithiumboranat und Jodcyan reagieren also in Hexan unter Bildung von Jod und Lithium-cyanboranat neben der Bildung von Wasserstoff, Diboran und Cyanwasserstoff. Gleichzeitig wird auch ein Teil der eingesetzten CN-Gruppen zu Amin reduziert. Der Reaktionsverlauf ist offensichtlich von recht komplizierter Natur. Er wird vermutlich durch Gl. 92 beschrieben:



Die Reaktionsprodukte reagieren dann weiter, z.B. Lithiumcyanid mit Diboran unter Bildung von Lithium-cyanboranat nach Gl. 69:



2. Umsetzung von Lithiumboranat mit Jodcyan in Äther

a. im Molverhältnis 2 : 1

Zu einer ätherischen Lithiumboranat-Lösung wird Jodcyan im gleichen Lösungsmittel an der HV-Apparatur bei -50°C unter Rühren zugetropft. An der Eintropfstelle färbt sich die Lösung rot-braun. Die Färbung verschwindet jedoch sofort wieder. Bei der Reaktion entsteht je Mol eingesetzten Jodcyans 1 Mol Wasserstoff (Versuch 56).

Die erhaltene, klare, farblose Lösung wird mit Hexan versetzt, um eventuell entstandenes Lithiumjodid auszufällen. Dabei bilden sich zwei Schichten, ohne dass ein Niederschlag entsteht. In der leichteren Hexanschicht ist nichts gelöst. Wird von der ätherischen, schwereren Schicht der Äther im HV bei -20°C abgezogen, so bleiben farblose, würfelige Kristalle zurück. Das Destillat enthält weder Cyanwasserstoff noch Boran BH_3 .

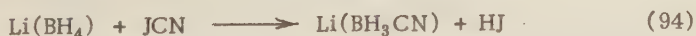
Um zu prüfen, ob in den Kristallen noch Lithiumboranat vorhanden sei, wird im HV ätherischer Chlorwasserstoff aufkondensiert. Bei -30°C entwickelt sich Wasserstoff unter Bildung von ätherunlöslichem Lithiumchlorid. Diboran lässt sich ebenso wenig wie Cyanwasserstoff aus dem Gemisch abdestillieren, woraus hervorgeht, dass in den Kristallen weder Lithiumboranat noch Lithium-cyanboranat vorhanden ist.

Auf den Rückstand der Chlorwasserstoff-Umsetzung wird Trimethylamin aufkondensiert. Aus dem Umsetzungsprodukt lässt sich das bekannte N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran $\text{Me}_3\text{NB}_2\text{H}_5\text{CN}$ isolieren.

Bei der Reaktion von Lithiumboranat mit Jodcyan bildet sich demnach Lithium-cyanboranat-boran, das vielleicht mit Lithiumjodid komplex gebunden vorliegt:



Die Rotbraunfärbung der Eintropfstelle deutet auf die intermediäre Bildung von Jod hin, das dann weiter reduziert wird, obwohl anzunehmen ist, dass das Jodkation des Jodcyans ein Hydridanion des Boranats angreift:



Die Summe aus Gl. 94, 95 und 70 ergibt Gl. 93.

b. im Molverhältnis 1 : 1

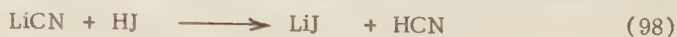
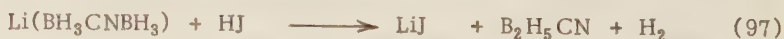
Im HV wird zu einer auf -50°C gekühlten ätherischen Lithiumboranat-Lösung eine ätherische Jodcyan-Lösung unter kräftigem Rühren zugetropft. In heftiger Reaktion entwickelt sich Wasserstoff, die Rotfärbung an der Eintropfstelle verschwindet sofort wieder. Bei Zugabe von $\frac{1}{2}$ Mol Jodcyan zu 1 Mol Lithiumboranat, also beim Molverhältnis 1 : 2, hört die Gasentwicklung auf, und die Eintropfstelle bleibt rot.

Der bis jetzt entwickelte Wasserstoff wird abgetöplert. Seine Molzahl entspricht der des zugetropften Jodcyans. Der bei -50°C abgezogene Äther enthält keine Blausäure, d.h. es war die Stufe des Lithium-cyanboranat-borans $\text{LiBH}_3\text{CNBH}_3$ erreicht worden.

Nun wird die Temperatur des Reaktionsgefäßes auf -30°C erhöht, und weitere Jodcyanlösung zugetropft. Es entwickelt sich wieder Wasserstoff, die Rotfärbung an der Eintropfstelle verschwindet sofort wieder. Sind ca. 90% des Jodcyans, die für eine Umsetzung mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 1 notwendig sind, zugegeben, so bleibt die Farbe der Eintropfstelle erhalten (Versuch 57).

Der nun bei -30°C abgezogene Äther enthält Blausäure in einer Molzahl, die geringer als die des eingesetzten Jodcyans ist. Nach Aufkondensieren von Trimethylamin kann wieder N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran isoliert werden. Seine Molzahl entspricht der Hälfte des eingesetzten Lithiumboranats.

Eine Erklärung, warum bei der Weiter-Reaktion des Lithium-cyanboranat-borans mit Jodcyan im Gegensatz zu den anderen Halogencyanen Wasserstoff entwickelt wird, die entstehende Blausäuremenge geringer als die zu erwartende ist, und weniger Jodcyan, als dem Verhältnis 1 : 1 entspricht, verbraucht wird, ergibt sich bei der Annahme, dass die Umsetzung in Parallelreaktionen abläuft. Der in der Primärreaktion (96) gebildete Jodwasserstoff reagiert sowohl mit weiterem Lithium-cyanboranat-boran als auch mit Lithiumcyanid weiter:



Die Annahme wird dadurch bestätigt, dass sich Boran-cyanboran in stöchiometrischer Menge aus Lithiumboranat bildet, und dass die Molzahl des im zweiten Reaktionsschritt gebildeten Wasserstoffs der des sich noch im Rückstand befindenden Cyanids entspricht.

IV. Umsetzung von Lithiumboranat mit Dicyan

Wird Dicyan in eine Lithiumboranat-Lösung in Äther einkondensiert und das Gemisch aufgetaut, so verfärbt sich das ganze zu einer schwarzen Masse, aus der nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile kein Cyanid isoliert werden kann (Versuch 58).

Zur Vermeidung der Polymerisation des Dicyans durch das Lithiumboranat wurde in Versuch 59 das Dicyan bei -10°C in eine ätherische Lithiumboranat-Lösung eingerührt (Versuch 59). Dabei bildet sich ein braunes, ätherunlösliches Öl, ohne Wasserstoffentwicklung. Dieses Öl löst sich in THF und kann mit Äther wieder ausgefällt werden. Bei 50°C im HV längere Zeit erwärmt, geht es in einen braunen, spröden Festkörper über.

Die quantitative Verfolgung der Reaktion ergab, dass sich Lithiumboranat mit Dicyan in einem Molverhältnis von 4 : 3 umsetzt.

Das Reaktionsprodukt besteht vermutlich aus einem äquimolekularen Gemisch von Lithium-cyanboranat $\text{Li}(\text{BH}_3\text{CN})$ und einem Boratkomplex, in dem reduzierte Cyangruppen in undefinierter Form gebunden sind, da eine Solvolyse mit Methanol-Schwefelsäure in 2 getrennten Stufen erfolgt: Bei ZT befinden sich im Methanoldestillat (im HV destilliert) 50% der Bormenge des Festkörpers, die mit dem Methanolysewasserstoff und dem im Methanoldestillat befindlichen Cyanid ein Verhältnis von $\text{H} : \text{B} : \text{CN} = 3 : 1 : 1$ bilden, während beim Kochen des Methanolyse rückstands mit frischer Methanol-Schwefelsäure die restlichen 50% an Bor als Borsäuremethylester abdestilliert werden können, die ihrerseits mit einem durch Kjeldahl-Aufschluss erhaltenen Stickstoffwert in einem Molverhältnis von $\text{B} : \text{N} = 1 : 2$ stehen.

Eine Trennung der Bestandteile des Reaktionsprodukts ist wegen der gleichen Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit nicht möglich.

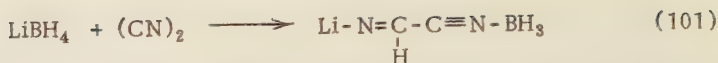
Gemäss der Stoffbilanz, sowie der Analyse des Reaktionsprodukts hat ein Reaktionsverlauf folgender Art stattgefunden:



Aus der Bildung der Reaktionsprodukte in stöchiometrischen Mengen, wobei 2 Mol Lithium-cyanboranat gebildet werden, ergibt sich, dass Lithium-borant mit Dicyan zum einen unter Sprengung der C-C-Bindung des Dicyans nach



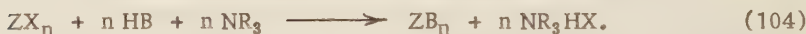
reagiert, zum anderen unter Reduktion der CN-Dreifachbindung:



Der Wasserstoff, der nach Gleichung 68 gebildet werden sollte, wird offensichtlich zu Reduktionszwecken verwendet, eventuell des nach Gleichung 101 entstehenden Zwischenkörpers, da Dicyan in der Gasphase erst bei 550°C vom Wasserstoff reduziert wird und nach Gleichung 68 nur molekularer Wasserstoff entsteht.

D. Umsetzung von Borhalogeniden mit Blausäure in Gegenwart von Triäthylamin

Bei verschiedenen einfachen Halogeniden des Typs ZX_n kann man Halogen durch einen stark nukleophilen Rest einer schwachen Säure substituieren, wenn man den dabei entstehenden Halogenwasserstoff durch Zusatz eines Amins als Ammoniumhalogenid aus dem Gleichgewicht entfernt:

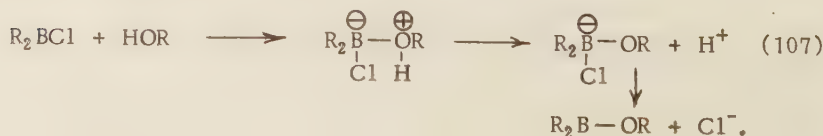
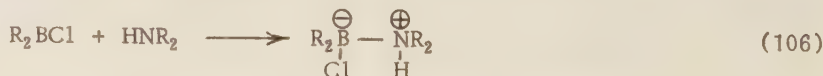


Austauschmöglichkeiten ähnlicher Art sind auch bei Borhalogeniden möglich. Bei diesen Halogeniden, deren Bruttoreaktion auch durch Gl. 104 ausgedrückt wird ($\text{Z} = \text{B}$; $n = 3$), besteht das Problem der Substitution nicht allein in einer Gleichgewichtsverschiebung gemäss (102), sondern ist mit der Doppelbindungs- bildung von Alkylhalogeniden nach



vergleichbar, da Borhalogenide mit Aminen stabile Halogenborazane bilden, die den Alkylhalogeniden in ihren chemischen Eigenschaften oft weitgehend gleichen.

Betrachtet man ganz allgemein die Substitution von am Bor gebundenen Halogen durch nukleophile Basenreste schwacher Säuren, so verlaufen diese allgemein über einen Additionskomplex. Die Stabilität dieser Komplexe hängt von der Tendenz des Zentralatoms der Base, eine Oniumstruktur einzugehen, ab. Ist diese gross, so entstehen stabile Komplexe, ist sie klein, zerfällt der Komplex und es resultiert eine Substitution:



Während Stickstoff gern eine Ammoniumstruktur eingeht und daher die Borazane stabil sind, zerfallen die Boroxane infolge der geringen Tendenz des Sauerstoffatoms, eine Oxoniumstruktur zu bilden. Die Anwendung einer Säure-Basen-Reaktion im Brönstedt'schen Sinne macht es möglich, den aciden Wasserstoff des Borazans zu entfernen und dadurch die Substitution eines Halogenids durch z.B. einen Aminrest zu erhalten:



Auch die Umsetzung von Blausäure mit Bortrihalogeniden bleibt auf der Additionsstufe stehen:

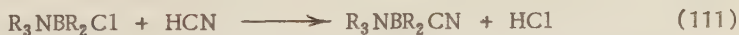


Die Protonenabspaltung mittels einesamins wird hier nicht möglich sein, da der Stickstoff und nicht der Kohlenstoff eine Oniumstruktur aufweist und das Wasserstoffatom somit nur gering acidifiziert wird. Hier wird vielmehr eine Verdrängungsreaktion des schwachbasischen Cyanidstickstoffs durch einen stärker basischen Aminstickstoff nach



erfolgen.

Eine Substitution des Halogenatoms ist in diesem Falle der Substitution eines Halogens an einer aliphatischen Halogenkohlenstoffverbindung vergleichbar, da wohl primär ein Borazan gebildet wird und erst sekundär eine Substitution möglich ist:



Als Borazan ist in diesem Fall N-Triäthylborazan geeignet. In diesen Borazanen ist die Reaktionsfähigkeit des Halogens im Vergleich zu anderen Borazanen infolge des "back-strains" der raumbeanspruchenden N-Triäthylamin-Gruppe erhöht, bzw. eine teilweise Elektronenlückenfunktion des Boratoms noch vorhanden. So hydrolysiert z.B. N-Triäthyl-B-chlorborazan nach A. SCHMIDPETER⁴³ (unveröffentlicht) bereits in Wasser, während N-Trimethyl-B-tri-chlorborazan gegen Hydrolyse stabil ist.

I. Umsetzung von Alkoxy-bor-halogeniden mit Trimethylamin und Blausäure

Wegen ihrer leichten Zugänglichkeit und Handhabung haben wir das Verhalten der Butoxyborchloride $(\text{BuO})_3\text{-}_n\text{BCl}_n$ ($n = 1, 2$) gegenüber Blausäure in Gegenwart von Triäthylamin untersucht, wobei, um die Polymerisation der Blausäure herabzusetzen, zuerst das Amin mit dem Borchlorid vereinigt wird und dann erst die Umsetzung mit Blausäure erfolgt.

1. Dibutoxy-bor-chlorid $(\text{BuO})_2\text{BCl}$

Bei der Zugabe von Triäthylamin zu Di-Butoxy-bor-chlorid in Petroläther-Lösung bildet sich das 1 : 1 Anlagerungsprodukt als ein sich kaum absetzender, voluminöser Niederschlag. Bei Zugabe von Blausäure klumpt dieser Niederschlag zu einem schmierigen Produkt zusammen. In der vom Bodenkörper abdekantierten Petrolätherlösung befindet sich Borsäurebutylester in einer Ausbeute von 50% bezogen auf eingesetztes Di-Butoxyborchlorid (Versuch 60).

Der Bodenkörper besteht aus einem Gemisch von Triäthylammonium-chlorid und einem gelben Öl, das mit THF vom festen, THF-unlöslichen Triäthylammonium-chlorid abgetrennt werden kann. Die Menge des gebildeten Triäthylammonium-chlorids entspricht wiederum 50% der Theorie.

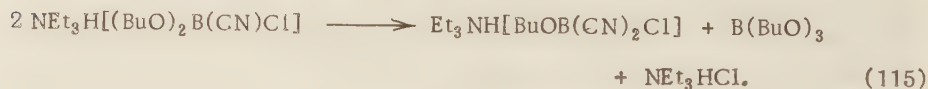
Das gelbe Öl besitzt auf Grund der Analyse die Zusammensetzung $\text{NEt}_3\text{H}[\text{BuOB}(\text{CN})_2\text{Cl}]$. Es handelt sich demnach um Triäthylammonium-butoxy-dicyan-chlor-borat. Der komplexe Charakter dieser Verbindung wird dadurch bestätigt, dass aus einer THF-Lösung bei Zusatz einer Lithiumbromid-Lösung sofort ein Niederschlag von Triäthylammonium-bromid ausfällt:



Bei der Reaktion zwischen N-Triäthyl-B-dibutoxy-B-chlor-borazan mit Blausäure bildet sich wohl primär das Triäthylammonium-dibutoxy-cyan-chlor-borat:



Der gebildete Komplex disproportioniert dann weiter in Butoxy-bor-dicyan-chlor-borat, Borsäurebutylester und Triäthylammonium-chlorid:



Die beiden letzteren Reaktionsprodukte konnten in der nach Gl. 115 geforderten Menge isoliert werden.

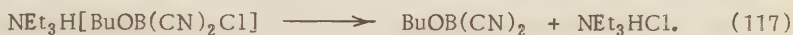
Die Disproportionierung des Dibutoxy-cyan-chlor-borats steht im Einklang mit Versuchen zur Darstellung von Dialkoxy-bor-amiden aus Dialkoxy-bor-

halogeniden, wobei jedoch nicht diese, sondern unter Disproportionierung Alkoxybor-diamide neben Borsäureester gebildet werden (Mitteilung von Dr. H. Nöth). Hingegen konnte eine Disproportionierung des N-Triäthyl-B-dibutoxy-chlor-borazans bei ZT nicht beobachtet werden (Versuch 61). Diese Verbindung gleicht demnach in ihren Eigenschaften dem von E. WIBERG und W. SÜTTERLIN ⁴⁴ dargestellten N-Trimethyl-B-dimethoxy-chlor-borazan, das erst bei Temperaturen von 100°C nach:



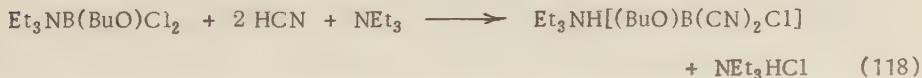
spaltet.

Der Komplex Triäthylammonium-butoxy-dicyan-chlor-borat konnte nicht kristallin erhalten werden. Bei längerem Stehen in THF oder ohne Lösungsmittel fällt weiteres Triäthylammoniumchlorid unter Schwarzfärbung der Flüssigkeit aus. Der Komplex zerfällt offensichtlich unter Bildung von Butoxy-bor-dicyanid, das polymerisiert:



2. Butoxy-bor-dichlorid BuOBCl₂

Wird zu frisch dargestelltem Butoxy-bor-dichlorid (Butoxy-bor-dichlorid zerfällt sich beim Stehen ⁴⁵) in Petroläther Triäthylamin und Blausäure in der oben geschilderten Weise zugegeben, so setzt eine Reaktion gemäss



ein. Es werden bei der Umsetzung der gleichen Erscheinungen beobachtet wie bei der Reaktion mit Dibutoxy-bor-chlorid, jedoch unterbleibt naturgemäss die Borsäurebutylester-Bildung (Versuch 62). Der Austausch von 2 Chloratomen durch 2 CN-Gruppen gelingt nicht. Es wird lediglich die Hälfte des nach Gleichung

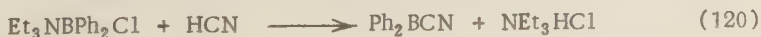


zu erwartenden Triäthylammonium-chlorids gebildet.

II. Umsetzung von Aryl-bor-halogeniden mit Triäthylamin und Blausäure

1. Diphenyl-bor-chlorid Ph₂BCl

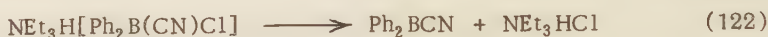
Wird zu dem 1 : 1 Anlagerungsprodukt von Diphenyl-bor-chlorid und Triäthylamin Blausäure im Überschuss aufdestilliert, so bildet sich bei ZT im Laufe von 2 Stunden neben einem farblosen Niederschlag ein gelbes Öl. Von dem nach



zu erwartenden Triäthylammonium-chlorid werden nur 54% erhalten (Versuch 63), während pro Mol Diphenyl-bor-chlorid ein Mol Blausäure verbraucht wird. Dies lässt darauf schliessen, dass nach

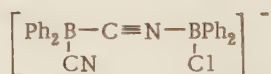


ein Triäthylammonium-diphenyl-cyan-chlor-borat gebildet wird, das langsam nach



zerfällt, da beim Stehen des gelben Öls immer wieder etwas Triäthylammonium-chlorid ausfällt unter zusehender Verharzung und Dunkelfärbung des Öls.

Da bei der Umsetzung des Borazans mit Blausäure nur 54% an Triäthylammonium-chlorid sofort ausfallen und aus dem zurückbleibenden Öl durch Extraktion kein Diphenyl-bor-cyanid herausgewaschen werden kann, ist es möglich, dass letzteres noch an den Boratkomplex etwa in folgender Form gebunden ist:



was auch die Analyse des Öls nahelegt, für die ein Molverhältnis von

$\text{NEt}_3 : \text{B} : \text{Ph} : \text{CN} : \text{Cl} = 1,00 : 1,47 : 2,85 : 1,48 : 1,00$ gefunden wird. Obige Formulierung zeigt den Polymerisationsprozess, da durch Triäthylammonium-chlorid-Abspaltung am Bor neue Elektronenlücken entstehen, die durch Elektronenpaare freier Cyanidgruppen abgesättigt werden.

2. Phenyl-bor-dichlorid PhBCl_2

Die Umsetzung des 1 : 1 Anlagerungsprodukts von Triäthylamin an Phenyl-bor-dichlorid mit einem weiteren Mol Triäthylamin und 2 Mol Blausäure verläuft nach Gl.



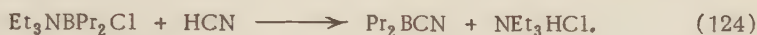
Es wird nur 1 Chloratom gegen 1 Cyangruppe ausgetauscht, da pro Mol Borazan nur 1 Mol Triäthylammonium-chlorid gefunden wird. Die Cyangruppe des Triäthylammonium-phenyl-dicyan-chlor-borats, das als braunes Öl bei der Umsetzung anfällt (Versuch 64), haben teilweise ihren Cyanid-Charakter verloren, da bei der Analyse zu viel Aminstickstoff gefunden wird, während der durch Kjeldahl-Aufschluss ermittelte Gesamtstickstoff innerhalb der Fehlergrenzen mit dem berechneten übereinstimmt (gef. 14,68%, ber. 15,12%).

III. Umsetzung von Alkyl-bor-halogeniden mit Triäthylamin und Blausäure

1. Dipropyl-bor-chlorid Pr_2BCl

Wird zu dem 1 : 1 Anlagerungskomplex von Triäthylamin an Dipropyl-bor-chlorid in Hexanlösung Blausäure zugesetzt, so bildet sich ein farbloser Niederschlag unter schwacher Gelbfärbung der Lösung. Der Niederschlag besteht aus Triäthylammoniumchlorid, das 99% des als Dipropyl-bor-chlorid eingesetzten Chlors enthält (Versuch 65).

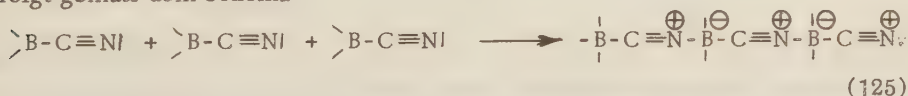
Demnach reagiert Blausäure mit dem Borazan unter Substitution des Chlors durch Cyanid nach



Wird von dem Hexanfiltrat das Lösungsmittel im HV abdestilliert, so bleibt ein gelbliches, viskoses Öl zurück, dessen Zusammensetzung einem Dipropyl-bor-cyanid Pr_2BCN entspricht. Dieses ist löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, nicht in Wasser. Eine Destillation im HV gelingt nicht. Bei Temperaturen über 100°C zersetzt sich das Öl unter zusehender dunkler Verfärbung.

Um das Dipropyl-bor-cyanid zu hydrolysieren, ist 4stündiges Kochen mit 2n Natronlauge, bzw. Schwefelsäure notwendig. Selbst dann sind nur 50% der theoretisch zu erwartenden Cyanidmenge als Blausäure abzuspalten. Die restlichen 50% sind nur nach Kjeldahl-Aufschluss als Ammoniak bestimmbar. Offensichtlich wird bei der Hydrolyse gleichzeitig mit der B-CN-Bindung die CN-Dreifachbindung hydrolytisch gespalten, d.h. die B-CN-Bindung gleicht weitgehend einer Bor-Kohlenstoff-Bindung, die gegen Hydrolyse wenig empfindlich ist.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Dipropyl-bor-cyanids ^{†)} in Benzol nach Beckmann liefert Werte um 3500, d.h. das Dipropyl-bor-cyanid liegt als Polymerisat, bestehend aus ca. 30 Einzelmolekülen, vor. Die Polymerisation erfolgt gemäss dem Schema



^{†)} Nach Beendigung dieses Versuchs veröffentlichten E. EVERS ⁴⁶ et al. die Darstellung des Dibutyl-bor-cyanids aus Dibutyl-bor-chlorid und Trimethylsilyl-cyanid gemäss

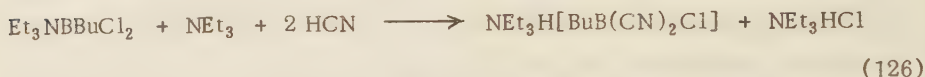


Das Dibutyl-bor-cyanid zeigt die gleichen Eigenschaften wie das von uns dargestellte Dipropyl-bor-cyanid.

2. Butyl-bor-dichlorid BuBCl_2

Wird 1 Mol des 1 : 1 Anlagerungskomplexes von Triäthylamin an Butyl-bor-dichlorid mit einem weiteren Mol Triäthylamin und 2 Mol Blausäure umgesetzt, so entsteht ein Mol Triäthylammoniumchlorid bei einem Verbrauch von 2 Mol Blausäure (Versuch 66).

Demnach findet eine Reaktion gemäss



statt. Das Triäthylammonium-butyl-dicyan-chlor-borat fällt als braunes Öl an. Es ist löslich in THF und kann daraus mit Petroläther wieder ausgefällt werden. In Methanol löst es sich leicht und zersetzt sich in Wasser nur langsam.

Bei der Analyse des Boratkomplexes wird wieder nur ein Teil des Cyanids als Blausäure gefunden, so dass der restliche Stickstoff nur durch Kjeldahl-Aufschluss erfasst werden kann. Offensichtlich tritt bereits eine Polymerisation der Cyangruppen ein, oder diese werden, wie beim Dipropyl-bor-cyanid beschrieben, ihrerseits hydrolytisch gespalten.

IV. Zusammenfassung

Bei den genannten Austauschversuchen gelingt es nur, ein Dipropyl-bor-cyanid Pr_2BCN als polymere Borcyan-Verbindung darzustellen, die in ihren Eigenschaften keine Verwandtschaft zu einem Dipropyl-bor-chlorid zeigt.

Bei allen anderen Versuchen werden nur Triäthylammoniumborat-Komplexe als THF-lösliche Öle gebildet, deren Stabilität von den Alkoxy- über die Aryl- zu den Alkylkomplexen abnimmt:



Ersterer gibt im Laufe von Tagen Ammoniumchlorid ab, bei dem Phenylborat werden 54% des Ammoniumchlorids bei der Darstellung sofort abgeschieden, während letzterer nicht mehr fassbar ist. Hierbei sind die Diaryl- bzw. Dialkyl-Komplexe weniger stabil, als die Monoaryl- bzw. Monoalkyl-Komplexe. Eine Erklärung für die Substituentenabhängigkeit des Komplexzerfalls lässt sich zwanglos geben, wenn man annimmt, dass es sich hierbei um eine Gleichgewichtsreaktion handelt:



Aus dem Gleichgewicht wird ein BR_2CN je nach der Elektronenlückenstärke des Boratoms und damit intermolekularer Anlagerungstendenz an das freie Elektronen-paar des Stickstoffs einer Cyangruppe entfernt. Durch Mesomerieeffekte

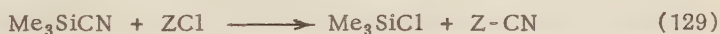
$(\text{BuO}-\text{B} \longleftrightarrow \text{BuO}=\overset{\oplus}{\text{B}}\overset{\ominus}{\text{O}})$, $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{B} \longleftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5=\overset{\oplus}{\text{B}}\overset{\ominus}{\text{O}})$ vermindert sich die Elektrophilität des Bors in der Reihe Alkyl-B, Phenyl-B, Alkoxy-B, so dass in dieser Reihe die Anlagerungstendenz vermindert und die Komplexstabilität erhöht wird.

Der völlig anders verlaufende Zerfall des Dibutoxy-cyan-chlor-borats beruht auf der leichten Austauschmöglichkeit einer Alkoxygruppe gegen stärker nukleophile Agenzien, in unserem Falle des Cyanids, im Gegensatz zu Alkyl- oder Arylgruppen.

Die IR-Spektren aller untersuchten Komplexe weisen eine CN-Schwingungsbande bei 2260 cm^{-1} auf, ebenso wie Banden bei 2480 , 2580 und 2920 cm^{-1} , die dem Triäthylammonium zuzuordnen sind, wie ein Vergleichsspektrum des Triäthylammonium-chlorids zeigt. Diese 3 Banden fehlen naturgemäss im Spektrum des Dipropyl-bor-cyanids.

E. Umsetzung von Borhalogeniden mit Trimethylsilyl-cyanid

Trimethylsilyl-cyanid wurde als gutes Cyanidierungsmittel durch T. A. BITHER¹¹ erkannt. Es lässt sich damit das Chlorid in Nichtmetallchloriden des Arsens und Phosphors und ähnlicher Zentralatome nach



(Z = Zentralatom)

durch Cyanid ersetzen. Diese Reaktion haben wir auf verschiedene Borhalogenide übertragen. Da im Laufe dieser Untersuchungen E. EVERS⁴⁶ ein polymeres Di-butyl-bor-cyanid mittels dieser Methode darstellen konnte, interessierte uns nur noch die Möglichkeit der Darstellung eines Bor-tricyanids wie eines Alkoxy-bor-cyanids.

I. Umsetzung von Borchloriden mit Trimethylsilyl-cyanid

1. Bor-trichlorid

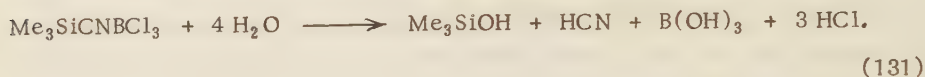
Kondensiert man zu einer Lösung von Trimethylsilyl-cyanid in Trimethylsilylchlorid Bortrichlorid im HV, so bildet sich beim Auftauen des Trimethylsilylchlorids ein farbloser Niederschlag, der mittels einer Tieftemperaturfritte bei -20°C von der Lösung abfiltriert wird. Dieser Körper erweist sich auf Grund der Analyse als das Additionsprodukt von Bortrichlorid an Trimethylsilyl-cyanid $\text{Me}_3\text{SiCN} \cdot \text{BCl}_3$:



Der Stickstoff der Cyangruppe ist offensichtlich ganz allgemein in der Lage, dem Bor ein Elektronenpaar zur Verfügung zu stellen. So sind Additionsverbindungen

von Borhalogeniden an organische Nitrile in grosser Zahl bekannt und kürzlich auch vom Silylcyanid Verbindungen $\text{Me}_3\text{SiCNBH}_3$ und $\text{Me}_3\text{SiCNBMe}_3$ beschrieben worden ^{47, 46}.

Im Gegensatz zu den beiden letzteren ist die Bor-chlorid-Verbindung bei ZT instabil und zersetzt sich unter Schwarzfärbung und Bildung von Trimethylsilylchlorid. In organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung mit Ausnahme von Petroläther gut löslich. In Wasser erfolgt sofortige Hydrolyse nach



Beim Erwärmen der Additionsverbindung mit weiterem Silylcyanid auf -20°C wird das gesamte Reaktionsgemisch schwarz. Nach Abdestillieren der flüchtigen Anteile bei ZT bleibt ein krustiger, schwarzer Rückstand zurück, in dem kein Cyanid mehr nachgewiesen werden kann (Versuch 67).

Zur Prüfung, ob der Austausch von Cyanid gegen Chlorid quantitativ verläuft, wurde die Umsetzung in Versuch 68 in Petroläther durchgeführt. Auch hier färbte sich das Gemisch bei -20°C schwarz-braun. Im abdestillierten Petroläther befand sich das gesamte als Borchlorid eingesetzte Chlorid wahrscheinlich als Trimethylsilylchlorid, da der Petroläther kein Bor enthielt. Es hatte sich demnach ein quantitativer Austausch der Substituenten nach



vollzogen. In dem zurückbleibenden schwarzen Produkt konnte kein Cyanid mehr nachgewiesen werden. Der schwarze Körper war unlöslich in organischen Lösungsmitteln und löste sich in Wasser und Methanol unvollständig zu einer schwarzen Lösung. Wenn auch die Analyse ein Atomverhältnis von $\text{B} : \text{N} = 1 : 3$ lieferte, so hat doch eine weitgehende Polymerisation der Cyanidgruppen stattgefunden, so dass man bei diesem Produkt kaum von einem Borcyanid sprechen kann. Es scheint sich um einen ähnlichen Körper zu handeln, wie er auch von H. BILLE erhalten wurde (vgl. S. 1).

2. N-Trimethyl-B-trichlor-borazan Me_3NBCl_3

Um die Polymerisation des Borcyanids zu verhindern, wurde in einem weiteren Versuch Trimethylsilyl-cyanid mit N-Trimethyl-B-trichlor-borazan umgesetzt, also mit einer Verbindung, in der die Elektronenlücke des Boratoms blockiert ist.

Beim Erhitzen des Borazans mit Silylcyanid (Kp. 117°C) auf 100°C löste sich ersteres auf. Ein Trimethylsilylchlorid (Kp. 56°C) konnte nicht abdestilliert werden. Beim Abkühlen der Lösung fiel das Borazan in gut ausgebildeten Kristallen

wieder aus. Der Niederschlag zeigte den gleichen Schmelzpunkt wie die Ausgangsverbindung (Versuch 69). Durch Blockierung der Elektronenlücke des Bors ist das Borazan nicht mehr zu einer Reaktion mit dem Silylcyanid fähig, da der primäre Additionsschritt unterbleibt.

II. Umsetzung von Dibutoxy-bor-chlorid mit Trimethylsilyl-cyanid

In Dibutoxy-bor-chlorid ist durch Mesomerieeffekte die Elektrophilität des Boratoms geschwächt und damit sollte die Polymerisation eines Dibutoxy-bor-cyanids gegenüber einem Bor-tricyanid erschwert sein. Auf der anderen Seite sollte die noch vorhandene Lückenfunktion eine Reaktion des Dibutoxybor-chlorids mit Trimethylsilyl-cyanid, im Gegensatz zum Trimethyl-B-trichlor-borazan, zulassen.

Lässt man Dibutoxy-bor-chlorid bei -20°C mit Trimethylsilyl-cyanid reagieren, so bildet sich ein gelbliches Öl, das sich langsam über braun nach schwarz unter Verharzung verfärbt. Aus der abgegossenen Petrolätherlösung lässt sich Borsäurebutylester isolieren. Auch befindet sich hier das gesamte als Dibutoxybor-chlorid eingesetzte Chlorid als Trimethylsilyl-chlorid, so dass die Umsetzung durch Gleichung



beschrieben wird (Versuch 70).

Ein Dibutoxy-bor-cyanid ist offensichtlich nicht stabil und disproportioniert sich nach



in Butoxy-bor-dicyanid und Borsäure-butylester (vgl. S. 48). Ersteres ist seinerseits instabil und polymerisiert zu einem schwarz-braunen Harz, in dem nur noch ein Teil des Cyanids als solches nachgewiesen werden kann.

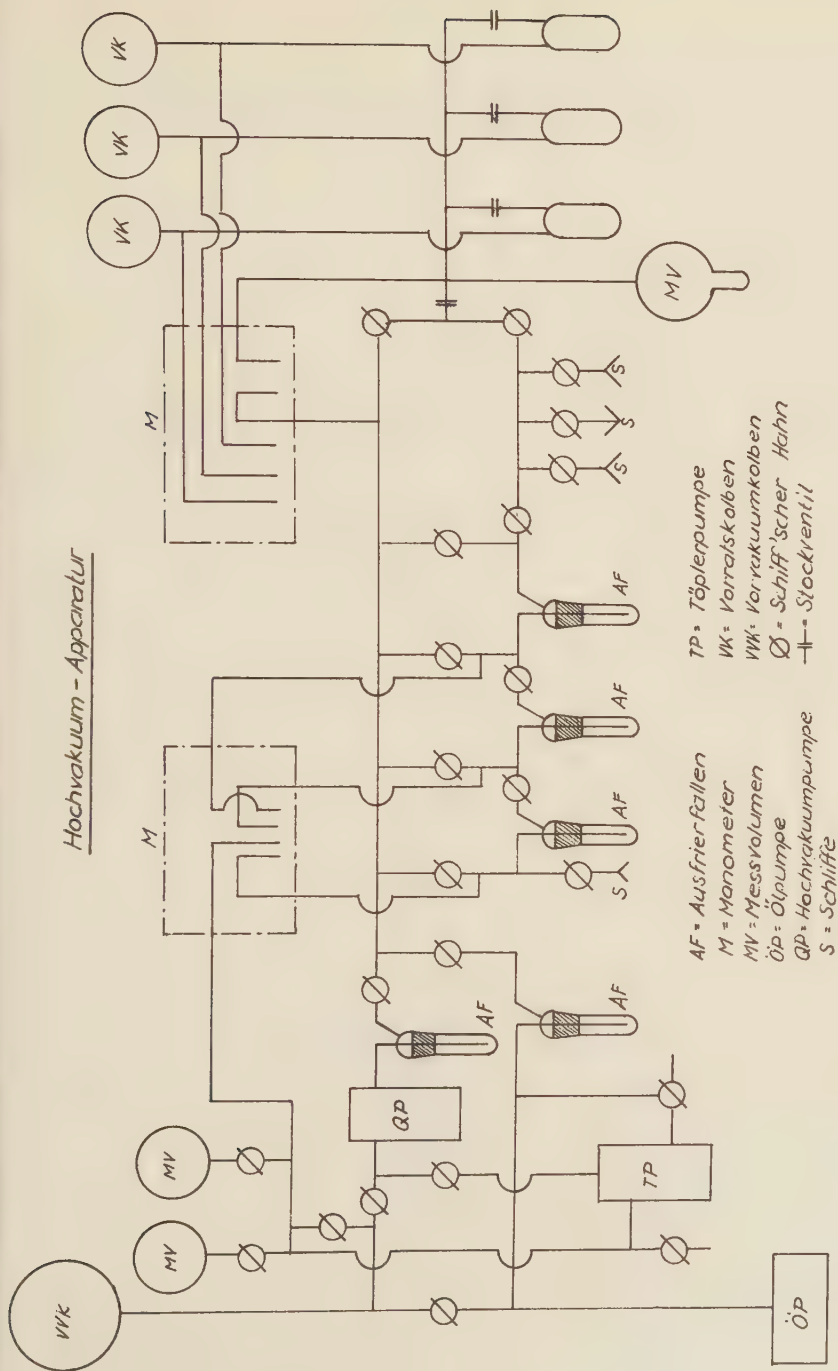
III. Zusammenfassung

Durch Umsetzung von Silylcyaniden mit Borhalogeniden ist es möglich, Chlorid durch Cyanid zu ersetzen. Doch sind diese Cyanide, insbesondere wenn mehr als ein Cyanid an Bor gebunden ist, nicht mehr einfache Verbindungen, sondern es tritt eine weitgehende Polymerisation eventuell nach Struktur I ein.



Diese Verbindungen zeigen keine Cyanideigenschaften und keine Verwandtschaft mit Borhalogenverbindungen.

Hochvakuum - Apparatur

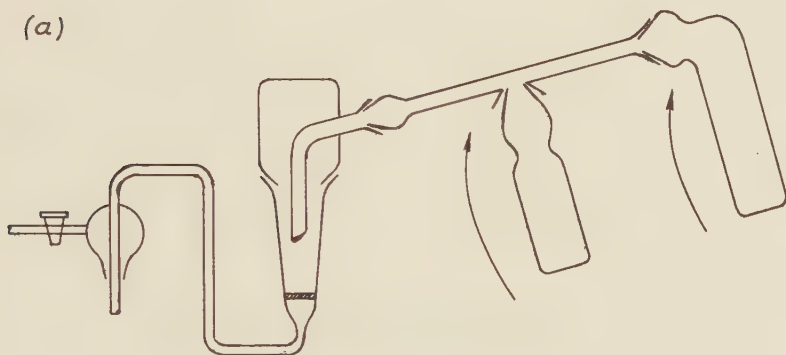


AF = Ausfrier-füllen
 M = Manometer
 VP = Vorvakuumkolben
 ÖP = Ölpumpe
 HVP = Hochvakuumpumpe
 S = Schiffe

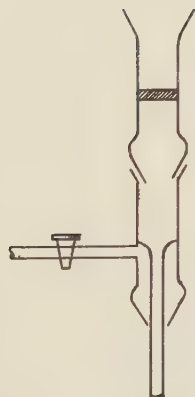
Abb. 1

Abb.2 Zur Filtration benutzte Apparaturen

(a)



(b)



Beschreibung der Versuche

A. Experimentelle Hilfsmittel

I. Apparative Anordnung

Für die Umsetzung mit gasförmigen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen, die im HV flüchtig sind, eignet sich am besten eine Arbeitsweise nach dem Hochvakuumverfahren von A. Stock. Soweit als möglich wurden daher Umsetzungen und Trennungen von Reaktionsprodukten in der HV-Apparatur vorgenommen. Diese diente auch zur Reinigung und Aufbewahrung von Ausgangsmaterialien.

Die Apparatur wurde nach den Stock'schen Angaben modifiziert und den speziellen Bedürfnissen angepasst. So wurde auf die Verwendung von Quecksilberventilen grösstenteils verzichtet und dafür Schiff'sche Hähne benutzt.

Den Aufbau zeigt die schematische Zeichnung, Abbildung 1. Die HV-Apparatur gliederte sich in den Pumpenteil, den Fallen- und Reaktionsteil und dem Vorratsteil.

An den Reaktionsteil konnten zur Reaktion benötigte Geräte wie Fallen, Reaktionskolben, Fritten usw. mit NS-Schliffen an die HV-Apparatur angeschlossen werden. Im Fallenteil selbst wurden Trennung und Reinigung von Reaktionsprodukten bzw. Ausgangsmaterialien vorgenommen. Jeder der drei voneinander abtrennbaren Fallenräume war, um eine Druckmessung zu ermöglichen, mit einem Quecksilbermanometer verbunden.

Der Vorratsteil diente zur Aufbewahrung gasförmiger Substanzen, wie Trimethylamin, Diboran, Dicyan usw. Als Vorratsgefässe wurden Pfeifenkolben verwendet, die über Quecksilberventile nach Stock mit einer Sammelleitung verbunden waren.

Entnommene Gasmengen wurden volumetrisch bestimmt, wozu ein Fingerkolben mit bekanntem Volumen, an das ein Quecksilbermanometer angeschlossen war, diente. Im HV flüchtige Substanzen wurden in Schliffampullen mit Hähnen aufbewahrt und nach Anschliessen an die HV-Apparatur über einen Schliff die Substanz durch Destillation in die HV-Apparatur gebracht ^{†)}

Der Pumpenteil bestand aus einer Ölpumpe der Firma Leybold zur Erzeugung eines Vorvakuum, bzw. von Drucken von 1 mm Hg und einer Quecksilberdampf-diffusionspumpe derselben Firma zur Erzeugung eines HV von ca. 10^{-4} mm Hg. Zur Messung von Wasserstoff wurde parallel zur Ölpumpe eine Töplerpumpe geschaltet.

^{†)} Eine eingehende Darstellung der Arbeitsweise im HV findet sich bei H. Lux, Anorg.Chem. Experimentierkunst, Barth Verlag, Leipzig S. 59.

Zur Filtration bei tiefen Temperaturen wurden Fritten verwendet, die in ein Kühlbad eingestellt werden konnten. Durch ein Kapillarrohr wurde das Filtrat in eine Falle gesaugt. Das Aufgeben des Filtrationsguts auf die Fritte erfolgte mittels einer Drehfalle, an die eine weitere Drehfalle angeschlossen war, die die gekühlte Waschflüssigkeit enthielt (Abb. 2 a).

Sollten kleine Niederschlagsmengen quantitativ erfasst werden, so wurde zur Filtration ein in zwei Schliffe eingeschmolzener Frittenkörper verwendet, der auf eine Absaugvorrichtung aufgesteckt wurde. Nach beendeter Filtration wurde der obere Schliff durch einen Schliffstopfen verschlossen und zum Trocknen des Filtrationsrückstands die Fritte über den zweiten Schliff mit der HV-Apparatur verbunden. Ein Zerstäuben des Festkörpers wurde so vermieden. Das Auswiegen des kleinen Frittenkörpers bereitete keine Schwierigkeiten (Abb. 2 b).

II. Analysenmethoden

1. Bor:

Die Bestimmung erfolgt nach Neutralisation der Bestimmungslösung gegen Methylrot als Indikator und Titration nach Mannitzugabe mit $n/10$ Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indikator.

Eine Abtrennung des Bors von anderen Bestandteilen geschieht durch Destillation mit Methanolschwefelsäure als Borsäuremethylester, der in Wasser aufgefangen wird. Darin wird Bor wie oben beschrieben titriert.

2. Chlorid, Bromid, Jodid

Bestimmung durch Titration nach Volhard mit $n/10$ AgNO_3 . Reduzierende Proben werden vorher mit verdünnter Salpetersäure aufgekocht.

3. Blausäure und Cyanid

Bestimmung nach Liebig durch Titration mit $n/10$ AgNO_3 . Die Abtrennung des Cyanids von anderen Bestandteilen erfolgt durch Destillation in schwach saurer Lösung und Auffangen des Destillats in $2n$ Natronlauge.

4. Freies Diboran

Bestimmung nach Hydrolyse mit angesäuertem Wasser durch Titration des Bors. Zur Bestimmung neben borhaltigen Produkten wird der Hydrolysenwasserstoff gemessen.

5. Lithiumboranat

Gehaltsbestimmung durch Hydrolyse der ätherischen Lösung und Titration des Lithiumhydroxyds mit $n/10$ Salzsäure, nach Mannitzugabe Titration des Bors.

6. Amin oder Ammoniak

Bei alkalischem Abdestillieren wird das Destillat in n/10 Salzsäure aufgefangen und der Überschuss gegen Methylrot als Indikator mit n/10 Natronlauge zurücktitriert.

7. Stickstoff

Der Stickstoffgehalt von Verbindungen, der nicht als Cyanid- oder Aminstickstoff bestimmt werden kann, wird nach Entfernung des Cyanids durch Kjeldahl-Aufschluss der Bestimmung zugänglich gemacht. Hierzu wird ein Aufschlussgemisch der Firma Merck, Darmstadt, verwendet.

8. Wasserstoff

Reaktions- oder Hydrolysenwasserstoff wird durch Abpumpen mittels Töpferpumpe in ein mit Manometer verbundenes, bekanntes Volumen gemessen. Hierbei gilt

$$\text{mMol H}_2 = \frac{P \cdot v \cdot 273}{T \cdot 760 \cdot 22414}$$

(p in Torr, v in ml, T in °K).

9. Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff

Können diese nicht nach 6, 7 und 8 bestimmt werden, so erfolgt die Analyse durch Verbrennung. Die Elementaranalysen wurden von A. Bernhardt, Mühlheim Ruhr, ausgeführt.

10. Molekulargewichtsbestimmungen

Sie erfolgen nach Beckmann in Benzol.

III. Ausgangspräparate

Die verwendeten Ausgangspräparate wurden nach Angaben der Literatur dargestellt. Die Bestimmung des Reinheitsgrades erfolgte je nach Art des Präparats durch Tensionsmessung, Schmelz- bzw. Siedepunktsbestimmung oder Analyse. Besonders war darauf zu achten, dass jede Hydrolyse oder Feuchtigkeit nach der Reinigung vermieden wurde. Je nach Siedepunkt wurden die Ausgangsmaterialien im Vorratsteil der HV-Apparatur in mit Hähnen dicht verschlossenen Wägeampullen oder in Schlenk'schen Fallen aufbewahrt. Durch Einblasen von trockenem Stickstoff war bei letzteren eine Substanzentnahme ohne Eindringen von Feuchtigkeit möglich.

Nachfolgende Aufstellung gibt einen Überblick über die Literaturstellen zur Darstellung der Ausgangspräparate. Die Ausbeuten wurden, wenn nicht anders vermerkt, wie dort angegeben, erreicht.

1. Diboran: O.Klejnot, Dissertation München 1955.
2. Lithiumboranat: O.Klejnot, Dissertation München 1955.
3. Blausäure: Modifiziert nach H.Brauer, Handbuch der präp. anorganischen Chemie, S. 586/1954.

Auf erbsengrosse Natriumcyanid-Stücke wird langsam 30proz. Schwefelsäure aufgetropft und die entweichende Blausäure über ein 1.20 m langes Steigrohr in einen mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd gefüllten, durch Durchströmen von warmem Wasser auf 40°C gehaltenen Kugelkühler geleitet und getrocknet. Die Blausäure wird in einer Kohlensäure-Tri-Bad-gekühlten Falle kondensiert. Reinigung durch Fraktionieren im HV. Aufbewahrung erfolgt in Ampullen im Eisschrank. Ausbeute ca. 60%.

4. Chlorcyan: Wurde erst nach Angaben von H.Brauer, loc. cit. S. 503 dargestellt. Diese Methode ist umständlich und liefert schlechte Ausbeuten. Während dieser Arbeit veröffentlichte H.Schröder Z.anorg. Chem. 297 296 eine Methode zur Darstellung von Chlorcyan nach $K_2ZnCN_4 + 4Cl_2 \longrightarrow 2KCl + ZnCl_2 + 4ClCN$, die gute Ausbeuten (89%) und reines Chlorcyan liefert. Aufbewahrung in Ampullen im Eisschrank.
5. Bromcyan: Darstellung nach H.Brauer loc. S. 504. Die Trocknung erfolgt dadurch, dass ein mit Bromcyan gefüllter Kolben über ein V-förmig gebogenes Rohr mit einem 2. Kolben verbunden ist, der Phosphorpentoxyd enthält. Zur Vermeidung der Sublimation des Bromcyans in das Phosphorpentoxyd wird der erste Kolben durch Einstellen in kaltes Wasser auf einer niedrigeren Temperatur als der zweite gehalten.

Bei den folgenden Präparaten, die in einer oder mehr Stufen dargestellt werden, werden die einzelnen Stufen mit Literaturangaben angeführt.

6. Dibutoxy-bor-chlorid: W. Gerrard und M. Lappert J.Chem.Soc. 1955 3084, aus Borsäure-butyl-ester W. Bannister U.S.-Patent 1.668 797
Chem.Abst. 22 2172 1928 und Bortrichlorid
7. Butoxy-bor -dichlorid: W. Gerrard und M. Lappert loc cit, aus Borsäurebutylester W. Bannister loc.cit, und Bortrichlorid

8. Dipropyl-bor-chlorid: D. Dollimore und L. Long J.Chem.Soc. 1953 3906, aus Tripropyl-bor L. Long und D. Dollimore J.Chem.Soc. 1953 3902 und Bortrichlorid
9. Diphenyl-bor-chlorid: wurde mir freundlicherweise von Dr. H. Nöth, München, zur Verfügung gestellt.
10. Butyl-bor-dichlorid: A. Patrick und M. Kusker J.A.C.S. 79 5182 1967, aus Borsäure-methylester H. Schlesinger et. al. J.A.C.S. 75 203 1953, mit Butyl-magnesiumchlorid wird das Butylboroxol dargestellt R. H. Snyder et al J. A. C. S. 60 105 1938
Letzteres wird mit Bor-trichlorid umgesetzt.
11. Trimethylsilyl-cyanid: E. Evers et. al. J.A.C.S. 81 1493 1959.
12. Lösungsmittel: Für alle Versuche waren absolut wasserfreie Lösungsmittel notwendig.

Äther wurde nach Vortrocknen mit Calciumchlorid und Natrium zur völligen Absolutierung über Lithiumalanat gekocht. Zwischen Kolben und Rückflusskühler war ein zweimal gewinkeltes Zwischenstück eingesetzt. Daran war ein mittels eines Hahnes verschliessbares Ablaufrohr angeblasen, in das der zurücklaufende Äther tropfte. Durch Öffnen des Hahnes war es möglich, der Apparatur stets trockenen Äther in beliebiger Menge zu entnehmen. Dieser Äther zeigte mit Lithiumalanat keine Reaktion mehr (keine Gasentwicklung, keine Trübung).

THF wurde in der gleichen Apparatur über flüssigem Kalium (Fp: 63⁰, Kp THF: 68⁰) getrocknet.

Benzol und Petroläther wurden über Phosphorpentoxyd unter Rückfluss gekocht und über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

B. Umsetzung von Diboran mit Blausäure , Halogencyanen, Dicyan und Jod

Versuch 1. Umsetzung von Diboran mit flüssiger Blausäure

Eine schmale und lange Mikrofalle wurde mit 10 ml Blausäure gefüllt und über einen Anschützaufsatz mit einem Rückflusskühler verbunden. Auf letzterem war noch ein Kühlfinger aufgesetzt, der auf -30° gekühlt war, um ein Entweichen der Blausäure zu verhindern. Durch den geraden Teil des Anschützaufsatzes reichte ein Gaseinleitungsrohr bis fast auf den Boden der Falle.

Im Laufe von 2 Stunden wurde ein langsamer Strom (20 Blasen pro Minute) von Diboran in die Blausäure eingeleitet. Das Diboran wurde in einem Kolben aus ätherischer Lithiumhydrid-Suspension und Borfluorid-Ätherat entwickelt und, um mitgerissenen Äther zu entfernen, durch eine auf -80°C gekühlte Falle geleitet.

Nach kurzem Einleiten konnte eine Wasserstoffentwicklung und Gelbfärbung der Lösung beobachtet werden. Nach 2stündiger Reaktionszeit wurde die Falle mit dem Reaktionsgemisch an das HV angeschlossen und nicht umgesetzte Blausäure anfangs bei -40°C , der Rest bei ZT abgezogen. Es blieb eine gelbe, feste, amorphe Substanz zurück.

Zur qualitativen Analyse auf Amin und Cyanid wurde ein Teil dieser Substanz in alkoholischer Kalilauge hydrolysiert, da die Substanz in Alkohol, im Gegensatz zu Wasser, gut löslich ist. Bei der Hydrolyse waren Spuren von Gasblasen, d.h. Wasserstoff, zu bemerken. Amin war nicht nachweisbar, die Reaktion auf Cyanid verlief ebenso wie die Probe auf Bor stark positiv.

Zur quantitativen Analyse auf Cyanid wurde wie auf S. 6 beschrieben verfahren. Die erhaltenen Cyanidwerte (CN) von drei Analysen sind der Tabelle I, vorletzte Spalte zu entnehmen.

Um den nicht in Form von Cyanid gebundenen Stickstoff quantitativ zu bestimmen, wurde der bei der Cyanidbestimmung verbleibende Rückstand einem Kjeldahl-Aufschluss unterworfen und der Stickstoff in üblicher Weise bestimmt. Die Werte der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl (N_K) sind der Tabelle I, letzte Spalte zu entnehmen.

Tabelle I

Analyse	Einwaage in g	Verbr. n / 10 AgNO_3 ml	Verbr. n / 10 HCl ml	% CN	% N_K
1.	0,2475	7,8	56,2	16,02	31,81
2.	0,2410	8,4	52,5	18,12	30,51
3.	0,3988	17,6	81,8	23,05	28,18

Da bei obiger Bestimmung des Cyanids keine gleichbleibenden Werte zu erhalten waren, wurde die Substanz zuerst alkalisch aufgeschlossen, d.h. 1 Stunde mit 2n Natronlauge unter Rückfluss gekocht, nach Ansäuern das Cyanid, und anschliessend der Reststickstoff nach einem Kjeldahl-Aufschluss, wie oben beschrieben, bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

Analyse	Einwaage in g	Verbr. n/10 AgNO ₃ ml	Verbr. n/10 HCl ml	% CN	% N _K
1.	0,1725	12,50	25,3	37,68	21,01
2.	0,2876	20,17	42,4	37,43	20,75
3.	0,3138	22,70	47,3	37,66	21,12

Zur Bestimmung des Bors wurde die Substanz mit 10 ml konz. Schwefelsäure 10 Minuten auf 100°C erwärmt und nach Abkühlen vorsichtig Methanol zugetropft. Nach Abdestillieren des entstandenen Borsäuremethylesters wurde das Bor im Hydrolysat in üblicher Weise bestimmt.

Einwaage: 0,2345 g

Verbr.: n/10 NaOH 33,4 ml entspr. 15,42% Bor

Über die Auswertung der Analysenergebnisse vgl. S. 6 .

Ergebnis: Beim Einleiten von Diboran in flüssige Blausäure wird ein polymeres Umsetzungsprodukt erhalten, in dem die Hälfte der CN-Bindungen als freie Cyanidgruppen vorliegen, während die andere Hälfte zur Amidstufe reduziert wird. Die Gesamtzusammensetzung der Substanz ist $[B(CN)N(H_3C)]_x$.

Versuch 2. Umsetzung von Diboran mit Blausäure in Äther bei ZT (18°C)

Versuchsanordnung wie in Versuch 1.

Nach Füllen der Falle mit 20 ml einer 3,12molaren ätherischen Blausäurelösung wurde ein langsamer Strom von Diboran in die Lösung geleitet. Eine Veränderung der Lösung wie Verfärbung oder Wasserstoffentwicklung konnte nicht beobachtet werden.

Nach 2stündigem Einleiten von Diboran wurde die Reaktionsfalle mit der HV-Apparatur verbunden und bei -120°C gelöstes Diboran abdestilliert. In der zurückbleibenden Blausäure-Ätherlösung konnte mit Flammenprobe kein Bor nachgewiesen werden. Die Lösung destillierte rückstandslos bei -30°C im HV.

Ergebnis: Diboran und Blausäure setzen sich in Äther bei ZT nicht miteinander um.

Versuch 3. Umsetzung von Diboran mit Blausäure beim Siedepunkt des Äthers (34°C)

Wie bei Versuch 1 wurde in siedende, ätherische Blausäurelösung (40 ml, 3,12molar) Diboran eingeleitet. Um ein Abdestillieren der Blausäure aus der kochenden Lösung zu verhindern, wurde der Kühlfinger mit fester Kohlensäure gekühlt.

Schon nach kurzem Einleiten von Diboran stiegen in der Lösung feine Gasblasen auf, d.h. es entwickelte sich Wasserstoff. Nach 15minütigem Einleiten bildeten sich an der Kolbenwand rotgelbe Krusten.

Nach 1stündiger Reaktionszeit wurde die Ätherlösung von den Krusten abgossen und bei -50°C im HV rückstandslos destilliert.

Die gebildeten Krusten wurden im HV bei ZT von Äther und Blausäure befreit. Davon wurde ein Teil in 50 ml THF gelöst. Bei Zugabe der gleichen Menge Äther fiel ein nahezu farbloses Öl aus. Nach Abtrennen des Öls von der überstehenden Lösung wurde im HV THF und Äther bei ZT abgezogen, wobei eine gelbliche, blättrige Substanz zurückblieb.

Das Produkt enthielt nach der qualitativen Analyse Bor und Cyanid, jedoch kein Amin oder Ammoniak.

Zur quantitativen Analyse auf Cyanid, Stickstoff und Bor wurde alkalisch hydrolysiert und wie bei Versuch 1 verfahren.

Die Analysenergebnisse sind in Tabelle III zusammengefasst.

Tabelle III

	Analyse	Einwaage	Verbr.	ml	mMol	%
CN:	1.	0,2284 g	n/10 AgNO ₃	12,1	2,42	27,56
N _K :	1.	0,2284 g	n/10 HCl	27,3	2,73	16,74
B :	2.	0,1224 g	n/10 NaOH	14,2	1,42	12,56

In Tabelle IV ist der Borwert aus Analyse 2. auf die Einwaage der Analyse 1 bezogen und zu den erhaltenen Stickstoffwerten nach Kjeldahl (N_K) ein Kohlenstoffwert (C_K) im Verhältnis 1 : 1 sowie ein Wasserstoffwert (H_K) im Verhältnis 1 : 3 berechnet. Zwischen der Summe dieser Bestandteile und der Einwaage bleibt eine Differenz von 57,9 mg (25,29%), die als THF angenommen wird; die Berechtigung dieser Annahme wurde durch eine Verbrennungsanalyse (vgl. Tabelle IV Seite 10) bestätigt.

Tabelle IV

	mg	mMol	%		mg	mMol	%
CN	62,94	2,42	27,56	Einwaage	228,4	-	100,00
N _K	38,24	2,73	16,74	Sa. ber.	170,59		74,71
C _K	32,76	2,73	14,35				
H _K	8,00	8,19	3,50	Diff = THF	57,81	0,80	25,29
B	28,65	2,65	12,56				
Sa.	170,59	----	74,71				

Hieraus berechnet sich ein Molverhältnis von

$$B : CN : N_K : THF = 1 : 0,91 : 1,03 : 0,30$$

oder

$$B_{1,00} (CN)_{0,91} (CH_3N)_{1,03} \cdot 0,30 THF.$$

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Diboran und Blausäure in Äther wird die gleiche Verbindung $[B(CN)(CH_3N)]_x$ wie in Versuch 1 erhalten, die jedoch auf Grund der Versuchsführung noch chemisch gebundenes THF enthält.

Versuch 4. Umsetzung von Diboran mit Blausäure in THF bei Zimmertemperatur

Wie bei Versuch 3 wurde Diboran in 20 ml einer 2,89 molaren Blausäure-THF-Lösung eingeleitet. Unter Gasentwicklung färbte sich die Lösung schwach gelb und wurde nach 2stündigem Einleiten ölig. Bei Zugabe von 30 ml Äther bildeten sich zwei Schichten. Die beiden Phasen wurden getrennt.

Nach Abziehen der leicht flüchtigen Bestandteile wie Äther, THF, Blausäure und Diboran aus der oberen Schicht im HV bei ZT blieb ein nicht flüchtiges, esterartig riechendes Öl zurück, das Bor, jedoch kein Cyanid enthielt und deshalb nicht weiter untersucht wurde.

Wurden von der schwereren ätherunlöslichen Schicht die leichtflüchtigen Anteile im HV bei ZT abgezogen, so blieb ein gelblicher Festkörper zurück, der in seinem Aussehen der in Versuch 3 erhaltenen Substanz glich.

Die qualitative Analyse war positiv für Bor und Cyanid.

Die quantitative Analyse auf Bor, Cyanid und Kjeldahl-Stickstoff wurde wie in Versuch 2 ausgeführt.

Die Analysenergebnisse sind in Tabelle V zusammengefasst.

Tabelle V

	Analyse	Einwaage	Verbr.	ml	mMol	%
CN:	1.	0,3733 g	n/10 AgNO ₃	23,1	4,62	32,20
N _K :	1.	0,3733 g	n/10 HCl	38,8	3,88	14,56
B:	2.	0,2473 g	n/10 NaOH	41,1	4,11	20,61

Ergebnis: Die CN- und N_K -Werte der in Versuch 3 und 4 erhaltenen Substanzen unterscheiden sich um nicht mehr als 5%, wohingegen die Borwerte um 8% auseinander liegen. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich bei der in diesem Versuch erhaltenen Substanz um eine Verbindung ähnlicher Zusammensetzung und Struktur handelt und die Unterschiede hauptsächlich durch das Mass der reduzierten Cyanidgruppen bedingt sind.

Versuch 5. Umsetzung von Diboran mit Blausäure in THF bei -20°C

In der HV-Apparatur wurden in einer Falle 30 ml THF eingefroren. Dazu wurden aus einer Falle des Vorratsteiles über ein Messvolumen 11,71 mMol ($v = 584 \text{ ml}$, $p = 368 \text{ Torr}$, $t = 21^{\circ}\text{C}$) Blausäure dazukondensiert. Das Gemisch wurde aufgetaut, mittels Magnetrührers durchgerührt und anschliessend aus einem Vorratskolben 5,21 mMol ($v = 584 \text{ ml}$, $p = 164 \text{ Torr}$, $t = 22^{\circ}\text{C}$) Diboran hinzukondensiert. Das Gemisch wurde unter Rühren langsam erwärmt. Bei -20°C setzte langsame Reaktion unter Wasserstoffentwicklung ein. Nach 3stündiger Reaktionszeit wurde noch 10 Minuten auf 10°C erwärmt, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen. Nach Wiedereinfrieren des Gemisches und Abtöplern des Wasserstoffs wurden die leichtflüchtigen Anteile bei -20°C abgezogen, wobei eine farblose, kristalline Substanz zurückblieb.

Das Destillat entwickelte nach Versetzen mit Wasser keinen Wasserstoff. Aus der nunmehr wässrigen Lösung wurde die Blausäure über eine Brücke abdestilliert und titriert. Der Destillationsrückstand zeigte nach Mannitzugabe keinen Natronlaugeverbrauch, d.h. Bor war nicht anwesend.

Die Stöchiometrie der Umsetzung zeigt sich an folgender Übersicht:

HCN	eingesetzt	11,71 mMol	
HCN	zurück	<u>6,54 mMol</u>	(Verbr. n/10 AgNO_3 32,7 ml)
HCN	verbraucht	5,17 mMol	
B_2H_6	umgesetzt	5,21 mMol	
H_2	entwickelt	5,48 mMol	($v = 651 \text{ ml}$, $p = 155 \text{ Torr}$, $t = 22^{\circ}\text{C}$).

Die bei der HV-Destillation zurückbleibende Substanz, deren Zusammensetzung auf Grund der Stoffbilanz $\text{B}_2\text{H}_5\text{CN}$ sein musste, schmolz bei einer Temperatur von annähernd -20°C zu einem farblosen Öl, bei 15°C trat Zersetzung unter Verpuffen und bei Luftzutritt unter Entzündung und Abbrennen mit grüner Flamme ein. Das Zersetzungsprodukt war ein fester, brauner Körper von esterartigem Geruch. Er enthielt Cyanid und Amin.

Ergebnis: Diboran und Blausäure reagieren in THF bei -20°C im Verhältnis 1 : 1 unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung eines bei 15°C zersetzlichen Körpers, dem auf Grund der Stoffbilanz die Zusammensetzung $\text{B}_2\text{H}_5\text{CN}$ zukommt.

Versuch 6. Analytische Untersuchung des in Versuch 5 erhaltenen zersetzlichen Körpers. Die Verbindung B_2H_5CN

Da sich im vorhergehenden Versuch der Rückstand durch Zersetzung bei höherer Temperatur der analytischen Untersuchung entzog, wurde bei diesem Versuch nach Abziehen des THF eine Temperatur von $-20^{\circ}C$ nicht überschritten.

Zur Darstellung wurde wie in vorhergehendem Versuch verfahren. Die einzelnen Versuchsdaten sind aus folgender Zusammenstellung zu entnehmen.

THF	30 ml		
HCN	eingesetzt	8,26 mMol	(v = 584 ml, p = 259 Torr, t = $22^{\circ}C$)
HCN	zurück	<u>1,82 mMol</u>	(Verbr. n/10 $AgNO_3$ 9,1 ml)
HCN	verbraucht	6,42 mMol	
B_2H_6	eingesetzt	6,32 mMol	(v = 584 ml, p = 199 Torr, t = $21^{\circ}C$)
H_2	entwickelt	6,48 mMol	(v = 651 ml, p = 183,5 Torr, t = $22^{\circ}C$)

Nach Abziehen des THF wurden auf den Rückstand 20 ml Methanol aufkondensiert. Bei $-20^{\circ}C$ setzte heftige Reaktion unter Wasserstoffentwicklung ein. Nach Abtöplern des Wasserstoffs konnte das gesamte Reaktionsgemisch rückstandslos bei $-20^{\circ}C$ im HV destilliert werden. Aus der destillierten Methanol-Lösung wurde nach Zugabe von Wasser die Blausäure abdestilliert und titriert, im Rückstand das Bor bestimmt.

Analysenergebnisse:

H_2 :	31,06 mMol	(v = 1301 ml, p = 441 Torr, t = $23^{\circ}C$)
CN:	6,28 mMol	(Verbr. n/10 $AgNO_3$ 31,4 ml)
B :	12,55 mMol	(Verbr. n/10 NaOH für $\frac{1}{5}$ des Ges. 25,1 ml).

Es berechnet sich ein Molverhältnis von

$$H : B : CN = 5,02 : 1,98 : 1,00.$$

Ergebnis: Bei der Reaktion von Diboran und Blausäure in THF bei $-20^{\circ}C$ wird in quantitativer Reaktion eine Verbindung der Zusammensetzung B_2H_5CN gebildet. Die C-N-Dreifachbindung der Blausäure wird unter diesen Bedingungen nicht angegriffen.

Versuch 7. Umsetzung von B_2H_5CN mit Trimethylamin.

Darstellung der Verbindung N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran $Me_3NBH_2CNBH_3$

B_2H_5CN wird wie in vorhergehendem Versuch beschrieben dargestellt. Zum Einsatz kamen 5,93 mMol (v = 584 ml, p = 186 Torr, t = $21^{\circ}C$) Diboran und 6,34 mMol (v = 584 ml, p = 199 Torr, t = $21^{\circ}C$) Cyanwasserstoff. Nach Abziehen der überschüssigen Blausäure wurden auf den Rückstand 30 ml Äther und

14,21 mMol ($v = 584 \text{ ml}$, $p = 446 \text{ Torr}$, $t = 21^\circ\text{C}$) Trimethylamin aufkondensiert. Nach Auftauen und Erwärmen auf -20°C färbt sich die anfangs farblose und homogene Lösung gelb unter Bildung eines farblosen Niederschlags.

Überschüssiges Trimethylamin wurde im HV bei -75°C mit dem Äther abgezogen und durch Titrieren mit $n/10$ Salzsäure bestimmt. Die zurückbleibende etwas gelb gefärbte Substanz wurde, um eventuell gebildetes N-Trimethyl-borazan Me_3NBH_3 herauszusublimieren, auf 50°C erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Es wurde jedoch kein Sublimat erhalten.

Stoffbilanz:

NMe_3 eingesetzt	14,21 mMol	
NMe_3 zurück	8,13 mMol	(Verbr. $n/10 \text{ HCl}$ 81,3 ml)
NMe_3 verbraucht	6,08 ml	
$\text{B}_2\text{H}_5\text{CN}$ eingesetzt	5,93 mMol	(entspr. dem einges. B_2H_6).

Auf Grund der Stoffbilanz besitzt die Verbindung die Zusammensetzung $\text{B}_2\text{H}_5\text{CN} \cdot \text{NMe}_3$.

Auf die in der Falle verbleibende Substanz wurden 30 ml Methanol aufkondensiert. Sie löste sich im Methanol ohne Wasserstoffentwicklung. Beim Zufügen von Wasser zur methanolischen Lösung fiel eine farblose, kristalline Substanz aus, die einen Schmelzpunkt von 129°C zeigte.

Analyse der Verbindung

Zunächst wurde versucht, die Substanz in kochendem Wasser zu hydrolysieren. Sie löste sich ohne Wasserstoffentwicklung und fiel beim Abkühlen wieder aus. Cyanid konnte in der Lösung nicht nachgewiesen werden. Der Schmelzpunkt war nicht verändert. Das gleiche Ergebnis lieferte die Behandlung mit 2n Schwefelsäure und 2n Natronlauge. Die Verbindung ist offensichtlich gegen diese Agenzien stabil.

Die aus Wasser umkristallisierte Substanz wurde daher zur quantitativen Bestimmung von Wasserstoff, Amin und Cyanid im Bombenrohr 6 Stunden bei 150°C mit 20 ml 2n Natronlauge aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen fiel kein Niederschlag mehr aus. Das Rohr wurde im HV geöffnet, der gebildete Wasserstoff abgepöptert und nach Abdestillieren desamins das Cyanid bestimmt.

Zur Borbestimmung wurde ein Teil der Substanz mit konz. Schwefelsäure 20 Minuten auf 100°C erwärmt und das Bor nach Zufügen von Methanol als Ester abdestilliert und im Hydrolysat wie üblich bestimmt.

Die Analysenergebnisse sind in Tabelle VI zusammengefasst.

Tabelle VI

	Einwaage	Verbr. n / 10 Lösg.	ml	mMol	gef. %	ber. %
NMe ₃	0,1662 g	HCl	14,1	1,41	50,18	51,87
CN	0,1662 g	AgNO ₃	7,2	1,44	23,05	23,37
B	0,0450 g	NaOH	7,9	0,79	19,00	19,35
H ₂	0,1662 g	v = 650 ml, t = 23°C, p = 200 Torr		7,05	4,35	4,47

(Der mMol-Wert des Bors bezieht sich auf die Einwaage zur Borbestimmung).

Es berechnet sich ein Molverhältnis von:

$$\text{NMe}_3 : \text{B} : \text{H} : \text{CN} = 0,98 : 2,03 : 4,89 : 1,00$$

Der Verbindung kommt also die Zusammensetzung Me₃NB₂H₅CN zu.

Molekulargewichtsbestimmung von Me₃NB₂H₅CN

Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte nach Beckmann durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol.

Lösungsmittel: 25 g (Benzol).

Kryoskopische Konstante von Benzol: 5,10.

	Substanzeinw.	Gefrierpktsern.	MG gef.	MG ber.
1	0,0406 g	0,075°C	110,5	111,8
2	0,0547 g	0,097°C	115,0	

Ergebnis: Die Verbindung B₂H₅CN absorbiert pro Mol ein Mol Trimethylamin ohne Abspaltung von N-Trimethyl-borazan Me₃NBH₃, so dass im B₂H₅CN keine einem B₂H₅Cl oder B₂H₅H analoge Struktur vorliegen kann. Die Einheitlichkeit der Verbindung B₂H₅CN·NMe₃ wurde durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung sichergestellt. Auf Grund des Verhaltens von B₂H₅CN gegen Trimethylamin wird ersterem die Struktur eines Boran-cyanborans BH₂CNBH₃, letzterem die eines N-Trimethyl-B-cyan-boran-cyanborazans Me₃NBH₂CNBH₃ zugeordnet.

Versuch 8. Darstellung von N-Phenyl-B-cyan-borazan-boran PhNH₂BH₂CNBH₃

Zu 6,34 mMol Boran-cyanboran in 20 ml Äther wurde 1 ml (10,97 mMol) Anilin zugefügt. Nach Einengen der ätherischen Lösung fiel eine farblose, blättchenförmige Substanz aus. Sie zeigte nach Abfiltrieren und Waschen mit wenig Äther im geschlossenen Rohr einen Schmelzpunkt von 157°C.

Zur quantitativen Analyse von Bor und Cyanid wurde die Substanz in Wasser gelöst und nach Zugabe von ein paar Tropfen Schwefelsäure, wobei heftige Wasserstoffentwicklung eintrat, die Blausäure abdestilliert und im Rückstand das Bor bestimmt.

Die Analysenergebnisse sind aus Tabelle VII ersichtlich.

Tabelle VII

	Einwaage	Verbr. n / 10 Lösg.	ml	mMol	gef. %	ber. %
B :	0,1678 g	NaOH	23,5	2,35	15,12	15,05
CN:	0,1678 g	AgNO ₃	5,8	1,16	17,98	18,09

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Boran-cyanboran mit Anilin wird die Verbindung N-Phenyl-B-cyan-borazan-boran $\text{PhNH}_2\text{BH}_2\text{CNBH}_3$ erhalten.

Versuch 9. Darstellung von N-tert-Butyl-B-cyan-borazan-boran

Zu 8,24 mMol Boran-cyanboran in 40 ml Äther wird 1 ml (9,56 mMol) tert-Butylamin zugegeben. Vom Reaktionsgemisch werden alle flüchtigen Anteile bei ZT im HV abgezogen, wobei ein etwas trübes Öl zurückbleibt. Durch Versetzen mit Methanol und Abziehen der Methanolyseprodukte mit überschüssigem Methanol bei ZT im HV wird das N-tert-Butyl-B-cyan-borazan-boran als öliges Rückstand rein erhalten.

Das Borazan ist löslich in polaren Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther. Bei 70° zersetzt es sich zu einer trüben schmierigen Masse.

Zur Analyse wird das Borazan im HV in 2n Schwefelsäure zersetzt und nach Messen des Hydrolysewasserstoffs erst das Amin alkalisch, dann das Cyanid sauer abdestilliert. Im Rückstand wird Bor wie üblich bestimmt.

Die Analysenwerte sind aus Tabelle VIII zu entnehmen.

Tabelle VIII

	Verbr. n / 10 Lösg.	ml	mMol	gef. %	ber. %
tBuNH ₂	HCl	31,7	3,17	57,60	58,12
B	NaOH	63,1	6,31	16,96	17,21
CN	AgNO ₃	15,7	3,14	20,35	20,75
H ₂	v = 1301 ml, p = 220 Torr, t = 24°		15,48	3,94	3,98

Molverhältnis:

$$\text{T-BuNH}_2 : \text{H} : \text{B} : \text{CN} = 1,01 : 4,91 : 2,00 : 0,99.$$

Ergebnis: Es wird die Verbindung N-tert-Butyl-B-cyan-borazan-boran $\text{t-BuNH}_2\text{-BH}_2\text{CN-BH}_3$ dargestellt.

Versuch 10. Umsetzung von Diboran mit Jodcyan im Verhältnis 1 : 1

Zu einer mit flüssigem Stickstoff eingefrorenen Lösung von 1,404 g (9,18 mMol) Jodcyan in 30 ml THF werden im HV 9,18 mMol Diboran ($v = 584$ ml, $p = 286$ Torr, $t = 21^{\circ}\text{C}$) dazukondensiert. Das Gemisch wird aufgetaut und bei -70°C mittels Magnetrührers durchgerührt. Hierbei färbt sich das Gemisch rotbraun. Beim Erwärmen auf -40°C setzt langsam Entwicklung von Wasserstoff unter Bildung eines kristallinen Niederschlags ein, der beim Erwärmen auf -20°C wieder verschwindet. Nach 1stündiger Reaktionszeit ist die Wasserstoffentwicklung beendet und die THF-Lösung klar und farblos.

H_2 entwickelt: 9,12 mMol ($V = 1301$ ml, $p = 127$ Torr, $t = 21^{\circ}\text{C}$).

Nach Abtöplern des Wasserstoffs werden die leichtflüchtigen Bestandteile bei -30°C im HV abgezogen. Das Destillat ist Bor-, Cyanid- und Jodidfrei. Auf den zurückbleibenden farblosen kristallinen Körper wird Methanol aufdestilliert und auf ZT erwärmt. In heftiger Reaktion wird Wasserstoff entwickelt. Flüchtige Methanolyseprodukte werden mit dem Methanol nach Abtöplern des Wasserstoffs bei -20°C im HV abdestilliert und im Destillat die Blausäure sowie das als Borsäure-ester vorliegende Bor wie üblich quantitativ bestimmt.

Die Reste des eingesetzten Cyanids, Bors und das gesamte Jodid befinden sich in dem schmierigen, farblosen, trüben Rückstand. Sie können daraus nach Kochen mit 2n Schwefelsäure wie üblich quantitativ bestimmt werden.

Analyse des Methanoldestillats

H_2 : $v = 1301$ ml, $p = 518$ Torr, $t = 21^{\circ}\text{C}$, entspr. 36,69 mMol

CN : Verbr. n/10 AgNO_3 30,05 ml, entspr. 6,01 mMol

B : Verbr. n/10 NaOH für $\frac{1}{5}$ des Ges. 25,6 ml, entspr. 12,80 mMol

Molverhältnis B : CN = 2,00 : 0,94.

Analyse des Rückstands

CN : Verbr. n/10 AgNO_3 1,42 ml, entspr. 2,84 mMol

B : Verbr. n/10 NaOH 10,4 ml f. $\frac{1}{5}$ d. Ges., entspr. 5,20 mMol

J : Verbr. n/10 AgNO_3 17,4 ml f. $\frac{1}{5}$ d. Ges., entspr. 8,70 mMol

Eine Übersicht über den Verbleib der Reaktionsteilnehmer (ausgedrückt in Molzahlen) ergibt Tabelle IX.

Tabelle IX

	bei Reakt. gebildet	bei Meth- nolyse	im Methanol- destillat	im Rück- stand	Sa	einges.
H ₂ :	18,24	36,69	-	-	54,93	55,08
B :	-	-	12,80	5,20	18,00	18,36
CN:	-	-	6,01	2,84	8,85	9,18
J :	-	-	-	8,70	8,70	9,18

Ergebnis: Diboran und Jodcyan reagieren unter Wasserstoffentwicklung, wobei sich wahrscheinlich Boran-cyanboran BH_2CNBH_3 bildet. Die CN-Dreifachbindung wird nicht reduktiv angegriffen, da alles eingesetzte Cyanid als solches erfasst werden kann, sowie der gesamte eingesetzte Hydridwasserstoff als Reaktionswasserstoff bzw. Hydrolysenwasserstoff erhalten wird.

Versuch 11. Umsetzung der Reaktionsprodukte von Versuch 10 mit Trimethylamin

Im letzten Versuch wird Boran-cyanboran als Reaktionsprodukt der Umsetzung von Jodcyan und Diboran wahrscheinlich gemacht. Eine Isolierung und damit Sicherstellung seiner Bildung muss durch Überführen in das Trimethylamin-Addukt gelingen.

Es werden, wie im letzten Versuch beschrieben, 1,2075 g (7,98 mMol) Jodcyan und 7,88 mMol ($v = 584 \text{ ml}$, $p = 248 \text{ Torr}$, $t = 22^\circ\text{C}$) Diboran in 30 ml THF umgesetzt. Zu dem Reaktionsgemisch werden 18,24 mMol ($v = 584 \text{ ml}$, $p = 577 \text{ Torr}$, $t = 19^\circ\text{C}$) Trimethylamin dazukondensiert. Beim Erwärmen auf -20°C fällt ein farbloser Niederschlag aus. Nach Abdestillieren des THF mit überschüssigem Amin (6,05 mMol entspr. Verbr. n/10 HCl 12,1 ml f. $\frac{1}{5}$ d. Ges.) bei -30°C sublimieren aus dem festen Rückstand 0,1536 g (2,11 mMol) N-Trimethylborazan in charakteristischen Nadeln (Mischschmelzpunkt 94°C).

Durch Umkristallisation des Rückstandes in Wasser werden 0,6021 g (5,38 mMol) N-Trimethyl-B-cyan-boran-cyanborazan $\text{Me}_3\text{BH}_2\text{CNBH}_3$ (Identifizierung durch Mischschmelzpunkt 129°C und IR-Spektrenvergleich) in einer Ausbeute von 68,24% (bezogen auf Jodcyan) gewonnen.

Im Waschwasser befinden sich Trimethylamin und Jodid wahrscheinlich als Trimethylammoniumjodid. Nach alkalischem Abdestillieren desamins wird im Rückstand Jodid bestimmt.

NMe₃: Verbr. n/10 HCl 55,20 ml, entspr. 5,52 mMol
 J : Verbr. n/10 AgNO₃ 12,5 ml f. $\frac{1}{5}$ d. Ges., entspr. 6,25 mMol.

Ergebnis: Das bei der Reaktion von Diboran mit Jodcyan entstehende Boran-cyanboran wird als Trimethylamin-Addukt isoliert. Bei der Reaktion entsteht ein weiteres Produkt, das mit Trimethylamin N-Trimethylborazan bildet.

Versuch 12. Umsetzung von Diboran mit Jodcyan im Verhältnis 3 : 2

Zur quantitativen und einheitlichen Reaktionsführung der Umsetzung von Diboran mit Jodcyan ist offensichtlich ein Molverhältnis von 3 : 2 erforderlich. Zur Isolierung des in Versuch 10 erwähnten Niederschlags wird eine Reaktions-temperatur von -30°C nicht überschritten.

Zu einer Lösung von 1,1346 g (7,42 mMol) Jodcyan in 30 ml THF werden 12,51 mMol ($v = 584 \text{ ml}$, $p = 400 \text{ Torr}$, $t = 27^{\circ}\text{C}$) Diboran dazukondensiert und das Gemisch nach Durchrühren bei -40°C bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung und Entfärbung sich selbst überlassen. Im Laufe der Reaktion bildet sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag. Nach Abtöplern des Wasserstoffs (7,14 mMol, $v = 651 \text{ ml}$, $p = 206 \text{ Torr}$, $t = 29^{\circ}\text{C}$) wird der grösste Teil des Lösungsmittels bei -50°C , der Rest an überschüssigem Diboran und THF (Boran-THF-Addukt ist bis -34°C beständig) bei -30°C im HV abdestilliert. Im Destillat wird das Diboran nach Hydrolyse mit angesäuertem Wasser durch Titration der Borsäure bestimmt:

B: Verbr. n/10 NaOH 34,3 ml, entspr. 3,43 mMol.

Aufarbeitung und Analyse des Festkörpers

Auf das zurückbleibende, feste Reaktionsgemisch wird frisches THF aufdestilliert und der unlösliche Anteil bei -40°C in einer Tieftemperaturfritte abfiltriert und 3mal mit 10 ml gekühltem THF gewaschen. Zur Analyse wird ein Teil des farblosen, kristallinen Festkörpers mit auf -40°C gekühltem Äther in eine ebenfalls gekühlte Falle geschwemmt und mit Wasser im HV unter äusserst heftiger Hydrolyse und Wasserstoffentwicklung zersetzt. Nach Abtöplern des Wasserstoffs wird im Hydrolysegemisch nach Bestimmung des Alkaliverbrauchs Bor und Jodid nacheinander titriert. Cyanid war im Festkörper nicht vorhanden (keine Berlinerblau-Reaktion).

Analysenergebnis:

H_2 : 6,94 mMol ($v = 651 \text{ ml}$, $p = 200 \text{ Torr}$, $t = 29^{\circ}\text{C}$)

B : 3,61 mMol (Verbr. n/10 NaOH 36,1 ml)

J : 3,51 mMol (Verbr. n/10 AgNO_3 35,1 ml)

HJ: 3,52 mMol (Verbr. n/10 NaOH 35,2 ml)

Es berechnet sich ein Molverhältnis von:

$\text{H} : \text{B} : \text{J} = 1,97 : 1,02 : 1,00$; d.h. es liegt ein Mono-jodboran BH_2J vor.

Aufarbeitung des Filtrats:

Zu dem Filtrat, das mit dem Wasch-THF vereinigt wird und das zur Vermeidung von Zersetzungen oder eventuellen Reaktionen mit dem Lösungsmittel auf -40°C gehalten wird, werden 11,41 mmol ($v = 584 \text{ ml}$, $p = 360 \text{ Torr}$, $t = 23^{\circ}\text{C}$) Trimethylamin im HV hinzukondensiert. Beim Erwärmen auf -20°C unter Rühren fällt ein farbloser Niederschlag an. Das gesamte Reaktionsgemisch wird dann mit Wasser versetzt (Wasserstoffentwicklung) und das unlösliche Produkt abfiltriert. Der Festkörper wird nach Umkristallisieren in Wasser durch IR-Spektrenvergleich und Mischschmelzpunkt (129°C) als N-Trimethyl-B-cyanborazan-boran $\text{NMe}_3\text{BH}_2\text{CNBH}_3$ identifiziert. Es werden 0,801 g (7,16 mmol) Boran-cyanborazan isoliert.

Im Filtrat des Borazans, das mit dem Hydrolysat des an den Reaktionsgefäßwänden hängengebliebenen Jodborans vereinigt wird, befinden sich noch Bor, Jod und Amin. Nach alkalischem Abdestillieren desamins wird Jod und Bor im Rückstand bestimmt.

NMe_3 : Verbr. n/10 HCl 40,8 ml, entspr. 4,08 mmol

B : Verbr. n/10 NaOH 34,1 ml, entspr. 3,41 mmol

J : Verbr. n/10 AgNO_3 33,2 ml, entspr. 3,32 mmol.

Eine Übersicht über die Molzahlen der Reaktionspartner gibt Tabelle X:

	<u>Tabelle X</u>				
	H	B	CN	J	NMe_3
Reaktions- H_2	7,12	-	-	-	-
isol. als BH_2J	6,94	3,61	-	3,51	-
isol. als $\text{NMe}_3\text{B}_2\text{H}_5\text{CN}$	35,80	14,32	7,16	-	7,16
gef. im Destillat	10,23	3,41	-	-	-
gef. im Filtrat	-	3,41	-	3,32	4,08
Sa	60,09 [†])	24,75	7,16	6,83	11,24
eingesetzt	78,03	26,01	7,42	7,42	11,42

[†]) Wasserstoff wurde nicht insgesamt erfasst.

Ergebnis: Die Umsetzung von Diboran und Jodcyan verläuft quantitativ nach Gl. $3 \text{ BH}_3 + \text{JCN} \longrightarrow \text{BH}_2\text{CNBH}_3 + \text{BH}_2\text{J} + \text{H}_2$. Das Monojodboran BH_2J kann als in THF bei -40°C schwerlösliche Verbindung aus dem Gemisch abfiltriert werden. Das Borancyanboran wird quantitativ als Trimethylamin-Addukt gefasst.

Versuch 13. Umsetzung von Diboran mit Jod in Äther

Zu einer Lösung von 1,5080 g (11,89 mMol) Jod in 40 ml Äther werden 6,83 mMol ($v = 584$ ml, $p = 212$ Torr, $t = 19^{\circ}\text{C}$) Diboran hinzukondensiert und das Gemisch mittels Magnetrührers durchgerührt. Hierbei bildet sich bei -70°C ein rotbraunes, zähes Öl. Die überstehende, ursprünglich rotbraune Lösung ist nach schwach gelb aufgehellt. Der Äther und überschüssiges Diboran werden bei -70°C im HV abdestilliert und das Diboran nach Zersetzen mit angesäuertem Wasser als Borsäure titriert. Verbr. n/10 NaOH für $\frac{1}{5}$ d. Ges. 19 ml, entspr. 9,50 mMol BH_3 . Zur Reaktion werden also 4,16 mMol Boran verbraucht. Es berechnet sich ein Verhältnis von

$$\text{J} : \text{B} = 2,86 : 1,00.$$

Das ölige Produkt wird zur Hydridwasserstoff-Bestimmung bei -40°C mit einem Äther/Wasser-Gemisch zersetzt. Die Hydrolyse verläuft äusserst heftig. Durch Jod ist das Hydrolysat noch braun gefärbt. Nach Abtöplern des Wasserstoffs und Reduktion des Jods mit Thiosulfat wird der gebildete Jodwasserstoff mit n/10 NaOH neutralisiert und Bor wie üblich bestimmt.

Analysenergebnis:

H : 6,16 mMol ($v = 651$ ml $p = 177$ Torr $t = 27^{\circ}\text{C}$)
 B : 4.00 mMol Verbr. n /10 NaOH für $\frac{1}{5}$ d. Ges. 8,00 ml
 HJ : 11,10 mMol Verbr. n/10 NaOH für $\frac{1}{5}$ d. Ges. 22,2 ml
 J : 0,70 mMol Verbr. n /10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ für $\frac{1}{5}$ d. Ges. 7,00 ml

Es berechnet sich ein Molverhältnis von:

$$\text{B} : \text{HJ} : \text{H} = 1,00 : 2,77 : 1,54$$

Ergebnis: Diboran bildet mit Jod in Äther eine Verbindung der Zusammensetzung BH_3J_3 . Die Hydrolyse verläuft nach Gleichung $\text{BH}_3\text{J}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{B}(\text{OH})_3 + 3 \text{HJ} + 1,5 \text{H}_2$. Der grösste Teil des Jods wird zu Jodwasserstoff reduziert.

Versuch 14. Bestimmung des Äthergehalts der Verbindung BH_3J_3

In eine Falle werden 1,1385 g (8,98 mMol) Jod eingewogen und nach Zufügen von 30 ml Äther 3,49 mMol ($v = 584$ ml, $p = 110$ Torr, $t = 23^{\circ}\text{C}$) Diboran hinzukondensiert. Nach Bildung des Öls wird Diboran und Äther im HV bei -60°C abdestilliert. Das Reaktionsgefäss wird dann unter trockener Stickstoffatmosphäre vom HV abgenommen, mit einem Stopfen verschlossen, der mit starken Federn gesichert wird, und die Gewichtszunahme bestimmt. Eine nachträgliche Titration des Bors bzw. Jods ist nicht mehr möglich, da beim Öffnen des Stopfens Diboran und Jodwasserstoff entweichen.

J: eingewogen 1,1385 g, entspr. 9,98 mMol

Gewichtszunahme 0,2843 g, ber. 0,2631 g f. 9,98 mMol BH_3 + 1 Äther

Ergebnis: Die Verbindung BH_3J_3 liegt als Mono-ätherat $\text{BH}_3\text{J}_3 \cdot \text{OEt}_2$ vor.

Versuch 15. Umsetzung von Diboran mit Jod in Äther bei 0°

Eine Lösung von 1,6048 g (12,65 mMol) Jod in 30 ml Äther und 5,65 mMol ($v = 584$ ml, $p = 177$ Torr, $t = 21^\circ\text{C}$) Diboran werden im HV 10 Stunden bei 0° bis zur Entfärbung der Lösung gerührt. Der bei der Reaktion entwickelte Wasserstoff wird abgetöplert. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches auf -40°C fällt eine geringe Menge eines farblosen Festkörpers aus. Leichtflüchtige Reaktionsprodukte werden bei -40°C abdestilliert und im Destillat durch Hydrolyse mit 2n Schwefelsäure angesäuertem Wasser der Hydridwasserstoff freigesetzt und bestimmt. In der Lösung wird das Bor titriert. Jodid kann mit Silbernitrat nicht mehr gefällt werden.

Stoffbilanz:

BH_3 eingesetzt 11,30 mMol

Jod " 12,65 mMol

H_2 b.Reakt. entw. 6,16 mMol ($v = 651$ ml, $p = 173$ Torr, $t = 20^\circ\text{C}$)

H_2 im Dest. 14,24 mMol ($v = 1301$ ml, $p = 201$ Torr, $t = 21^\circ\text{C}$)

B in Dest. 10,05 mMol (Verbr. n/10 NaOH 20,1 ml f. $\frac{1}{5}$ d. Ges.)

Wasserstoff im Destillat entspricht 4,75 mMol BH_3

B im Destillat entspr. $10,05 - 4,75 = 5,30$ mMol Borsäureester.

Niederschlag:

B 0,81 mMol Verbr. n/10 NaOH 8,1 ml

J 0,77 mMol Verbr. n/10 AgNO_3 7,7 ml

Ergebnis: Diboran setzt sich mit Jod in Äther wahrscheinlich zu Jodboran BH_2J um. Dieses spaltet bei 0° Äther zu Borsäureester und Alkyljodid auf. Es wird nur noch 5,2% Jodboran erhalten.

Versuch 16. Umsetzung von Diboran mit Jod in Äther bei -20°C

In eine Lösung von 0,6428 g (5,06 mMol) J in 40 ml Äther wird bei -20°C ein rascher Diboranstrom eingeleitet. Nach 1 Stunde ist die Lösung unter Bildung eines kristallinen Niederschlags entfärbt. Der Niederschlag wird in einer Tieftemperaturfritte bei -30° abfiltriert, 3mal in 20 ml Äther gewaschen und mit gekühltem Äther in eine Falle geschwemmt. Nach Auspumpen auf HV wird der Festkörper mit Wasser zersetzt. Der Wasserstoff wird abgetöplert und Bor und Jod wie üblich titriert.

Analysenergebnis:

H : 8,65 mMol ($v = 1301$ ml, $p = 125$ Torr, $t = 28^{\circ}\text{C}$)

B : 4,43 mMol (Verbr. n/10 NaOH 44,3 ml)

JH : 4,30 mMol (Verbr. n/10 NaOH 43,0 ml)

[J] : 4,29 mMol (Verbr. n/10 AgNO_3 43,9 ml)]

Es berechnet sich ein Molverhältnis von:

$$\text{H} : \text{B} : \text{J} = 1,95 : 1,00 : 0,97.$$

Ergebnis: Beim Einleiten von Diboran in eine ätherische Jodlösung bei -20°C wird Jodboran in 85proz. Ausbeute gebildet. Die lange Reaktionszeit des Versuchs 15 entspricht der Diffusionszeit des Diborans aus der Gasphase (Diboran ist in Äther kaum löslich) in die Reaktionslösung. Die an und für sich langsame Ätherspaltungsreaktion wird dadurch in diesem Falle schneller als die Bildungsreaktion und ist für die geringe Ausbeute an Jodboran bei Versuch 15 verantwortlich.

Versuch 17. Umsetzung von Diboran mit Jod in THF

Zu 0,9234 g (7,28 mMol) Jod in 40 ml THF werden 5,28 mMol ($v = 584$ ml, $p = 167$ Torr, $t = 24^{\circ}\text{C}$) Diboran dazukondensiert und unter Rühren auf -40°C erwärmt. Unter Wasserstoffentwicklung und Bildung eines kristallinen Niederschlags entfärbt sich die Lösung innerhalb von 30 Minuten. Nach Abtöplern des Wasserstoffs wird THF und überschüssiges Diboran bei -30°C im HV abdestilliert und das Diboran nach Hydrolyse als Borsäure titriert. Der Rückstand wird mit einem Äther-Wasser-Gemisch zur Verlangsamung der Hydrolysereaktion zersetzt.

Stoffbilanz:

J : eingesetzt 7,28 mMol

B : eingesetzt 10,56 mMol

B : zurück 3,10 mMol (Verbr. n/10 NaOH 31,0 ml)

B : verbraucht 7,46 mMol

H_2 : entwickelt 7,10 mMol ($v = 651$ ml, $p = 204$ Torr, $t = 27^{\circ}\text{C}$)

H_2 : im Rückstand 13,54 mMol ($v = 1301$ ml, $p = 195$ Torr, $t = 27^{\circ}\text{C}$)

B : im Rückstand 6,90 mMol (Verbr. n/10 NaOH 13,8 ml f. $\frac{1}{5}$ d. Ges.)

J : im Rückstand 6,65 mMol (Verbr. n/10 AgNO_3 13,3 ml f. $\frac{1}{5}$ d. Ges.)

Für den Rückstand berechnet sich ein Molverhältnis:

$$\text{H} : \text{B} : \text{J} = 1,96 : 1,00 : 0,96.$$

Ergebnis: Diboran und Jod reagieren in THF bei -40°C in nahezu quantitativer Ausbeute unter Bildung von Jodboran.

Versuch 18. Umsetzung von Jodboran mit THF

8,74 mMol Jodboran (gewonnen aus 1,1082 g, entspr. 8,74 mMol Jod durch Einleiten von Diboran in eine THF-Lösung bei -40°C) werden nach Abdestillieren des überschüssigen Diborans mit 40 ml frischen THF versetzt und 12 Stunden bei -20°C sich selbst überlassen. Nach Abdestillieren des THF bei -30°C im HV bleibt ein schmieriges Produkt zurück, das laufend Diboran abspaltet. Das eingesetzte Jod kann im Rückstand erst nach 8stündigem Kochen mit alkoholischem Kaliumhydroxyd mit Silbernitrat titriert werden.

Verbr. n/10 AgNO_3 15,6 ml für $\frac{1}{5}$ d. Ges., entspr. 7,80 mMol.

Ergebnis: Jodboran spaltet bei -20°C THF.

Versuch 19. Bestimmung des THF-Gehalts im Jodboran

Zu einer Lösung von 0,3428 g (2,70 mMol) Jod und 20 ml THF wird Diboran bei -40°C bis zur Entfärbung eingeleitet und das überschüssige Diboran und THF bei -30°C im HV abdestilliert. Das Reaktionsgefäß wird bei dieser Temperatur unter Stickstoff-Atmosphäre von der HV-Apparatur abgenommen, mit einem durch Federn gesichertem Stopfen verschlossen und ausgewogen.

J eingewogen 0,3428 g entspr. 2,70 mMol

Gewichtszunahme 0,6067 g,

ber. 0,5718 für 2,70 mMol $\text{BH}_2\text{J} \cdot \text{THF}$.

Ergebnis: Ein Mol Jodboran enthält 1 Mol THF gebunden.

Versuch 20. Umsetzung von Jodboran mit Trimethylamin bei -20°C

Zu 10,85 mMol Jodboran (Darstellung siehe oben) in 30 ml THF werden 11,92 mMol ($v = 584$ ml, $p = 376$ Torr, $t = 26^{\circ}\text{C}$) Trimethylamin hinzukondensiert und das Gemisch bei -20°C 1 Stunde gerührt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Amins bei -30°C im HV (8,55 mMol Verbr. n/10 HCl 17,1 ml f. $\frac{1}{5}$ des Ges.) wird der verbleibende Festkörper nach Hinzufügen von 30 ml Äther in einer Tieftemperaturfritte bei -30°C filtriert, 4mal mit 20 ml gekühltem Äther gewaschen und vom Filtrat der Äther bei -60°C abdestilliert. Aus dem Rückstand sublimieren bei ZT 0,1481 g (2,06 mMol) N-Trimethyl-borazan in charakteristischen Nadeln. Aus einem Benzolextrakt der geringen Stoffmenge, die noch in der Falle bleibt, kann mit Petroläther nichts mehr ausgefällt werden.

Aminbilanz:

eingesetzt	11,92 mMol
zurück	8,55 mMol
als Me_3NBH_3	2,06 mMol
Sa	10,61 mMol.

Ergebnis: Bei den angegebenen Bedingungen reagiert Trimethylamin nicht mit Jodboran unter Bildung von N-Trimethyl-B-jodborazan. Es wird etwas Borazan infolge Zersetzung des Jodborans gebildet.

Versuch 21. Umsetzung von Jodboran mit tert-Butylamin

Zu 8,36 mMol Jodboran in 30 ml Äther werden 1,3741 g (18,79 mMol) tert-Butylamin hinzukondensiert und das Gemisch auf -30°C erwärmt. Da keine Reaktion erkennbar ist, wird die Temperatur des Kühlbads auf 0°C erhöht. Hierbei verschwindet der Festkörper, d.h. es wird kein in Äther unlösliches Borazylammonium-jodid gebildet. Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile bei -20°C bleibt ein Festkörper zurück. Durch Petroläther-Extraktion wird tert-Butylborazan in einer Ausbeute von 0,3561 g (4,10 mMol, entspr. 49,1%) gewonnen (Identifizierung durch Mischschmelzpunkt von 94°C).

Ergebnis: Jodboran bildet mit tert-Butylamin kein tert-Butylborazyl-ammonium-jodid. Es wird anstelle dessen tert-Butylborazan infolge Reaktion des Jodborans mit Äther erhalten.

Versuch 22. Umsetzung von Jodboran mit Blausäure

Zu 4,28 mMol Jodboran in 30 ml THF werden 10,14 mMol ($v = 584 \text{ ml}$, $p = 312 \text{ Torr}$, $t = 24^{\circ}\text{C}$) Blausäure dazukondensiert und das Gemisch 2 Stunden bei -30°C gerührt. Eine Veränderung des Reaktionsgemisches wird nicht wahrgenommen. Eine Wasserstoffentwicklung bleibt aus. In dem bei -30°C abdestillierten THF befindet sich der gesamte eingesetzte Cyanwasserstoff.

Verbr. n/10 AgNO_3 für $\frac{1}{5}$ d.Ges. 10,1 ml, entspr. 10,10 mMol HCN.

Ergebnis: Jodboran setzt sich bei den angegebenen Bedingungen nicht mit Blausäure um.

Versuch 23. Umsetzung von Jodboran mit Blausäure in Gegenwart von Trimethylamin

Zu dem im vorhergehenden Versuch zurückbleibenden Jodboran werden mit 30 ml THF 5,24 mMol ($v = 584 \text{ ml}$, $p = 166 \text{ Torr}$, $t = 24^{\circ}\text{C}$) Blausäure und 5,31 mMol ($v = 584 \text{ ml}$, $p = 168 \text{ Torr}$, $t = 24^{\circ}\text{C}$) Trimethylamin dazukondensiert und das Gemisch bei -30°C eine Stunde gerührt. Eine Veränderung des Reaktionsgemisches konnte nicht beobachtet werden. In dem bei -30°C abdestillierten THF befindet sich die gesamte eingesetzte Blausäure und das gesamte Amin.

Stoffbilanz:

HCN eingesetzt	5,24 mMol
HCN im Dest.	5,12 mMol (Verbr. n/10 AgNO ₃ 25,6 ml)
NMe ₃ einges.	5,31 mMol
NMe ₃ im Dest.	5,15 mMol (Verbr. n/10 HCl 51,5 ml).

Ergebnis: Jodboran reagiert nicht mit Blausäure und Trimethylamin im Sinne eines Austausches von Jodid gegen Cyanid.

Versuch 24. Umsetzung von Diboran mit Bromcyan im Verhältnis 1 : 1

In eine Lösung von 1,133 g (10,69 mMol) Bromcyan in 40 ml THF werden 11,13 mMol ($v = 584$ ml, $p = 350$ Torr, $t = 22^{\circ}\text{C}$) Diboran kondensiert, das Gemisch bei -80°C durchgerührt und langsam erwärmt. Bei -20°C setzt langsam Reaktion unter Wasserstoffentwicklung ein. Nach Abtöplern des Wasserstoffs wird von der klaren farblosen Lösung das THF bei -30°C abgezogen. Im Destillat I befinden sich weder Bor noch Blausäure (kein NaOH-Verbrauch nach Mannitzugabe, negative Berliner Blauprobe). Auf den festen Rückstand wird Methanol destilliert. Bei -20°C setzt heftige Hydrolyse unter Wasserstoffentwicklung ein. Nach Abtöplern des Wasserstoffs werden alle bis zu ZT flüchtigen Bestandteile im HV abgezogen und im Destillat II Bor und Cyanid quantitativ bestimmt. Der schmierige wasserunlösliche Rückstand wird in Methanol gelöst, in einem Teil Bromid titriert und der andere nach Abdestillieren von Bor als Borsäure-methylester einem Kjeldahl-Aufschluss zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes unterworfen. Cyanid kann im Rückstand nicht mehr nachgewiesen werden.

Stoffbilanz:

BrCN eingesetzt	10,69 mMol
B ₂ H ₆ eingesetzt	13,11 mMol
H ₂ bei Reakt.	10,52 mMol ($v = 1301$ ml, $p = 149$ Torr, $t = 22^{\circ}\text{C}$)
H ₂ bei Hydrol.	32,77 mMol ($v = 1301$ ml, $p = 465$ Torr, $t = 23^{\circ}\text{C}$)
B im Dest. II	13,00 mMol (Verbr. n/10 NaOH 26 ml f. $\frac{1}{5}$ d.Ges.)
CN im Dest. II	6,54 mMol (Verbr. n/10 AgNO ₃ 3,27 ml)
B im Rückstand	8,10 mMol (Verbr. n/10 NaOH 16,2 ml f. $\frac{1}{5}$ d.Ges.)
NKj im Rückstand	3,80 mMol (Verbr. n/10 HCl 28,8 ml f. $\frac{4}{5}$ d.Ges.)

Es berechnet sich für das Methanoldestillat ein Molverhältnis von:

$$\text{H} : \text{B} : \text{CN} = 5,04 : 2,00 : 1,00$$

Ergebnis: Es wird die Bildung von Boran-cyanboran wahrscheinlich gemacht. Daneben erfolgt zu 35,5% Reduktion der Cyangruppe zu einer undefinierten Verbindung.

Versuch 25. Umsetzung der Reaktionsprodukte von Versuch 24 mit Trimethylamin

In der im letzten Versuch beschriebenen Arbeitsweise werden 0,6752 g (6,37 mMol) Bromcyan in 40 ml THF mit 11,58 mMol ($v = 584$ ml, $p = 358$ Torr, $t = 17^{\circ}\text{C}$) Diboran umgesetzt. Zu dem Reaktionsgemisch werden mit 40 ml Äther 13,21 mMol ($v = 584$ ml, $p = 414$ Torr, $t = 21^{\circ}\text{C}$) Trimethylamin aufdestilliert. Beim Erwärmen unter Rühren auf -20°C bildet sich ein etwas schmieriger Niederschlag. Dieser wird abfiltriert und aus der Methanollösung mit Wasser ausgefällt. Er erweist sich auf Grund von IR-Spektrenvergleich und Mischschmelzpunkt von 129°C als N-Trimethyl-B-cyanborazan-boran $\text{NMe}_3\text{BH}_2\text{CNBH}_3$. Ausbeute: 0,4428 g, entspr. 3,96 mMol, das sind 62,1%, bezogen auf eingesetztes Bromcyan.

Aus dem Filtrat sublimiert nach Abdestillieren des aminhaltigen Äthers (0,41 mMol Amin Verbr. n/10 HCl 4,1 ml) bei -60°C bei ZT 0,1124 g (1,54 mMol) N-Trimethyl-borazan (Fp. 94°C) in charakteristischen Nadeln.

Durch Extraktion des Rückstands mit Benzol und Ausfällen mit Petroläther können 0,1248 g (0,82 mMol) N-Trimethyl-B-brom-borazan isoliert werden. Eine Übersicht über den Verbleib der Reaktionsteilnehmer vermittelt Tabelle XI.

Tabelle XI

zurück in $\text{NMe}_3\text{B}_2\text{CN}$ in NMe_3BH_3 in NMeBH_2Br in NMe_3HBr Sa einges.

B :	23,16	7,92	1,54	0,82	-	21,22	23,16
Br:	-	-	-	0,82	4,82	5,65	6,37
NMe_3 :	0,41	3,96	1,54	0,82	4,82	11,06	13,21

Ergebnis: Die Bildung des Boran-cyanborans bei der Reaktion von Diboran mit Bromcyan wird durch die Bildung des Trimethylamin-Addukts sichergestellt. Durch die Isolierung des Bromborazans in geringer Menge wird Bromboran BH_2Br als 2. Reaktionsprodukt ermittelt.

Versuch 26. Umsetzung der Reaktionsprodukte von Versuch 24 mit tert-Butylamin

Zu den Reaktionsprodukten von 0,7934 g (7,49 mMol) Bromcyan und 11,39 mMol ($v = 484$ ml, $p = 356$ Torr, $t = 20^{\circ}\text{C}$) Diboran (überschüssiges Diboran 0,41 mMol, Verbr. n/10 NaOH 4,1 ml) werden 0,9143 g (12,49 mMol) tert-Butylamin mit 30 ml Äther hinzukondensiert. Beim Erwärmen des Gemisches auf -20°C fällt ein farbloser kristalliner Niederschlag aus. Dieser wird in einer kleinen Fritte abfiltriert, 3mal mit 10 ml Äther gewaschen und nach Trocknen im HV ausgewogen.

Der Festkörper wird auf Grund des Schmelzpunktes von 185 (Fp. nach H. Bayer 186°C) und IR-Spektrenvergleich als tert-Butylborazyl-t-butyl-ammonium-bromid ($\text{t-BuNH}_2\text{BH}_2\text{t-BuNH}_3$)Br identifiziert.

Zur Reinheitsbestimmung (ev. Verunreinigung von Butylammonium-bromid) wird das Borazylammoniumsalz noch einer Analyse unterzogen: Nach alkalischem Aufschluss und Abdestillieren des Amins in vorgelegte n/10 HCl wird im Destillationsrückstand Bor und Bromid wie üblich titriert.

Analysendaten:

Einwaage: 0,3830 g

	Verbr. n/10 Lösg.	ml	mMol	gef. %	ber. %
t-BuNH ₂	HCl	31,1	3,11	59,40	60,94
Bor	NaOH	16,2	1,62	4,58	4,51
Brom	AgNO ₃	15,7	1,57	32,82	33,30

Aus der Analyse ergibt sich, dass das Borazyl-ammonium-bromid einen Reinheitsgrad von 98,8% aufweist. Tert-Butylbromid wird nicht gebildet.

Gesamtauswaage des Borazyl-ammonium-bromid 1,0684 g, entspr. 4,49 mMol

Ausbeute: 59,4% bezogen auf Bromcyan.

Auf den schmierigen Rückstand des eingedampften Ätherfiltrats kann mit Benzol tert-Butyl-borazan extrahiert werden. (Mischschmelzpunkt 96°C).

Auswaage: 0,1381 g, entspr. 1,60 mMol.

Der Extraktionsrückstand enthält noch Bor, Cyanid, Bromid und Wasserstoff. Zur quantitativen Bestimmung von Cyanid und Bor wird mit 2n Schwefelsäure gekocht und beide wie üblich titriert.

Bor: Verbr. n/10 NaOH 22,3 ml f. $\frac{1}{5}$ d.Ges., entspr. 11,5 mMol

CN: Verbr. n/10 AgNO₃ 21,0 ml f. $\frac{1}{5}$ d.Ges., entspr. 4,3 mMol

Das Cyanid liegt wahrscheinlich in Form von N-t-Butyl-B-cyan-borazan-boran t-Bu-NH₂BH₂CNBH₃ vor. Eine Reinigung durch Lösen in verschiedenen Lösungsmitteln scheitert an der gleichen Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit der Verunreinigungen.

Ergebnis: Durch Isolierung des tert-Butyl-borazyl-ammonium-bromids wird die Bildung von Bromboran BH₂Br bei der Umsetzung von Diboran mit Bromcyan sichergestellt. Es entsteht annähernd in der gleichen Ausbeute (59,4%) wie Boran-cyan-boran bzw. dessen Trimethylamin-Addukt (62,1%).

Versuch 27. Umsetzung von Diboran mit Chlorcyan (Diboran im Überschuss)

Aus einer Wägefalle werden im HV 0,5744 g (8,37 mMol) Chlorcyan in 30 ml THF destilliert und nach Auftauen, Umrühren und wieder Einfrieren 11,32 mMol (v = 584 ml, p = 349 Torr, t = 16°C) Diboran dazukondensiert. Das Gemisch wird unter Rühren auf -20°C erwärmt und 4 Stunden sich selbst überlassen. Nach Abtöplern des entwickelten Wasserstoffs (2,58 mMol, v = 261 ml,

p = 160 Torr, t = 20°C) werden alle flüchtigen Anteile bei -30°C im HV abgezogen. Das Destillat ist Chlorcyan- und Blausäure-frei (kein Niederschlag nach alkalischer Hydrolyse mit Silbernitrat, negative Berliner Blauprobe). An überschüssig eingesetztem Diboran werden 4,62 mMol (Verbr. n/10 NaOH 46,2 ml) gefunden. Auf das zurückbleibende farblose Öl wird Methanol kondensiert. Beim Erwärmen auf -20°C setzt heftige Hydrolyse unter Wasserstoffentwicklung ein. Da von letzterem ein Teil aus der HV-Apparatur gedrückt wurde, wurde von einer Bestimmung abgesehen. Mit dem Methanol werden leichtflüchtige Hydrolyseprodukte im HV und ZT abdestilliert und im Destillat Bor, Cyanid und Chlorid quantitativ bestimmt.

B : Verbr. n/10 NaOH f. $\frac{1}{5}$ des Ges. 26,4 ml, entspr. 13,20 mMol
 CN: " " AgNO₃ - - - 23,1 ml, entspr. 4,62 mMol
 Cl : " " AgNO₃ " " " 11,6 ml, entspr. 5,80 mMol

Der trübe, schmierige Rückstand wird nach Abdestillieren von noch vorhandenem Bor als Borsäure-methylester mit Methanol/Schwefelsäure zur Bestimmung des Reststickstoffs einem Kjeldahl-Aufschluss unterworfen. (Im Borsäure-methylester-Destillat ist kein Cyanid vorhanden, negative Berliner Blauprobe.)

B : Verbr. n/10 NaOH 24,2 ml, entspr. 2,42 mMol
 N_K: " " HCl 31,0 ml, " 3,10 mMol
 Cl : " " AgNO₃ 5,0 ml, " 0,50 mMol.

Tabelle XII gibt eine Übersicht über den Verbleib der Reaktionsteilnehmer.

Tabelle XII

	im Äth. Dest.	im Meth. Dest.	im Rückstand	Summa	eingesetzt
B :	4,62	13,20	2,42	20,24	22,64
CN :	-	4,62	3,10 [†])	7,82	8,37
Cl :	-	5,80	0,50	6,30	8,37

[†]) in Form von Kjeldahl-Stickstoff bestimmt.

Ergebnis: Diboran reagiert mit Chlorcyan sowohl unter Aufspaltung der Cl-C-Bindung wie unter Reduktion der CN-Dreifachbindung.

Versuch 28. Umsetzung von Diboran mit Chlorcyan (Wiederholung des letzten Versuchs)

Die Durchführung des Versuchs erfolgt wie oben.

Ansatz: 8,14 mMol Diboran (v = 584 ml, p = 256 Torr, t = 23°C)
 6,84 mMol Chlorcyan (0,4211 g).

Wasserstoffentwicklung nach 10stündigem Stehen des Reaktionsgemisches bei -20°C
 1,79 mMol ($v = 261 \text{ ml}$, $p = 112 \text{ Torr}$, $t = 23^{\circ}\text{C}$).

Im Ätherdestillat 2,10 mMol B (Verbr. n/10 NaOH 21,0 ml)

Wasserstoffentwicklung bei Methanolyse:

20,03 mMol ($v = 1301 \text{ ml}$, $p = 284 \text{ Torr}$, $t = 20^{\circ}\text{C}$).

Im Methanoldestillat:

B : 9,20 mMol Verbr. n/10 NaOH 18,5 ml f. $\frac{1}{5}$ des Ges.

CN: 3,62 mMol " " AgNO_3 18,1 ml - - -

Cl: 4,80 mMol " " AgNO_3 9,6 ml " " " "

Im Methanolrückstand:

B : 3,31 mMol Verbr. n/10 NaOH 33,1 ml

CN: 3,21 mMol " " HCl 32,1 ml

Cl: - - - -

Übersicht über den Verbleib der Reaktionsteilnehmer in Tabelle XIII.

Tabelle XIII

	im Äth. Dest.	im Meth. Dest.	im Rückstand	Summa	eingesetzt
B :	2,10	9,20	3,31	14,61	16,28
CN:	-	3,62	3,21	6,83	6,84
Cl:	-	4,80	-	4,80	6,84

Ergebnis: wie oben.

Versuch 29. Umsetzung von Diboran mit Chlorcyan (Chlorcyan im Überschuss)

Durchführung wie oben.

Ansatz:

B_2H_6 : 8,11 mMol ($v = 584 \text{ ml}$, $p = 255 \text{ Torr}$, $t = 23^{\circ}\text{C}$)

ClCN : 10,22 mMol (Einwaage 0,6281 g).

Keine Wasserstoffentwicklung nach 10stündigem Stehen bei -20°C .

Im Ätherdestillat:

B : 4,0 mMol (Verbr. n/10 NaOH 40 ml)

ClCN : 3,86 mMol (Verbr. n/10 AgNO_3 38,6 ml).

Gesamtverbrauch an Diboran : 6,11 mMol

" an Chlorcyan: 6,36 mMol.

Molverhältnis von B_2H_6 : $\text{ClCN} = 1,00 : 1,04$.

Im Methanoldestillat:

H : 18,92 mMol ($v = 1301$ ml, $p = 269$ Torr, $t = 23^{\circ}\text{C}$)
B : 8,65 mMol (Verbr. n/10 NaOH 17,5 ml f. $\frac{1}{5}$ des Ges.)
Cl : 4,60 mMol (Verbr. n/10 AgNO_3 9,2 ml f. $\frac{1}{5}$ des Ges.)
CN : 3,50 mMol (Verbr. n/10 AgNO_3 17,5 ml)

Molverhältnis:

$$\text{B} : \text{H} : \text{CN} : \text{Cl} = 1,00 : 2,18 : 0,41 : 0,53.$$

Berechnet für das Vorliegen eines Gemisches von $\text{B}_2\text{H}_5\text{CN}$ und BH_2Cl

$$\text{B} : \text{H} : \text{CN} : \text{Cl} = 1,00 : 2,33 : 0,33 : 0,33$$

Im Methanolrückstand:

B : 2,36 mMol (Verbr. n/10 NaOH 23,6 ml)
CN : 1,16 mMol (Verbr. n/10 AgNO_3 5,81 ml)
Cl : 1,90 mMol (Verbr. n/10 AgNO_3 19,0 ml).

Ergebnis: Chlorcyan und Diboran reagieren im Verhältnis 1 : 1. Es wird auf eine gewisse Wahrscheinlichkeit der Bildung von Boran-cyanboran $\text{B}_2\text{H}_5\text{CN}$ und Chlorboran BH_2Cl hingewiesen.

Versuch 30. Umsetzung der Reaktionsprodukte von Diboran und Chlorcyan mit Trimethylamin

Zu einem Reaktionsgemisch von 0,4515 g (7,34 mMol) Chlorcyan und 9,60 mMol ($v = 584$ ml, $p = 305$ Torr, $t = 22^{\circ}\text{C}$) Diboran (zurück 0,58 mMol Verbr. n/10 NaOH 5,8 ml) werden mit 40 ml Äther 14,92 mMol ($v = 584$ ml, $p = 466$ Torr, $t = 20^{\circ}\text{C}$) Trimethylamin aufkondensiert.

Beim Erwärmen bildet sich ein farbloser Niederschlag. Dieser wird abfiltriert, in Wasser umkristallisiert und im HV getrocknet. Der Festkörper erweist sich auf Grund von IR-Spektren-Vergleich und Mischschmelzpunkt 129°C als N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran $\text{NMe}_3\text{BH}_2\text{CNBH}_3$.

Auswaage: 0,3840 g, entspr. 3,49 mMol.

Aus dem Ätherfiltrat wird nach Abdestillieren des Äthers mit überschüssigem Amin (1,31 mMol, Verbr. n/10 HCl 13,1 ml) bei -60°C 0,3938 entspr. 5,40 mMol Trimethylborazan in charakteristischen Nadeln bei ZT im HV sublimiert (Fp. 94°C).

Bei 50°C lassen sich im HV 0,2924 g, entsprechend 2,92 mMol N-Trimethyl-B-chlorborazan $\text{BH}_2\text{ClNMe}_3$ an einen mit fester Kohlensäure gekühlten Kühlfinger sublimieren. Das Chlorborazan wird durch IR-Spektren-Vergleich wie durch

Schmelzpunkt von 84°C identifiziert (Vergleich mit Werten von H. Beyer).

In dem mit dem Waschwasser des Cyanborazans vereinigten Sublimationsrückstand befinden sich noch 2, 21 mMol Bor (Verbr. n/10 NaOH 22, 1 ml).

Bilanz für Bor und Amin:

	zurück	$\text{NMe}_3\text{B}_2\text{H}_5\text{CN}$	$\text{NMe}_3\text{BH}_2\text{Cl}$	NMe_3BH_3	Rückst.	Sa	einges.
B	0, 58	6, 98	2, 92	5, 40	2, 21	18, 09	19, 20
NMe_3 :	1, 31	3, 45	2, 92	5, 40	-	13, 08	14, 92

Ergebnis: Als Reaktionsprodukte der Umsetzung von Diboran und Chlorcyan können Boran-cyanboran $\text{B}_2\text{H}_5\text{CN}$ und Chlorboran BH_2Cl in Form der Trimethylamin-Anlagerungsprodukte gefasst werden, die in 47, 5% und 39, 6% Ausbeute entstehen. Daneben wird bei der Umsetzung ein undefiniertes Reaktionsprodukt gebildet, das Diboran absorbiert. Letzteres wird mit Trimethylamin als Trimethyl-borazan abgespalten.

Versuch 31. Umsetzung der Reaktionsprodukte von Diboran und Chlorcyan mit tert-Butylamin

Zu einem Reaktionsgemisch von 6, 15 mMol ($v = 584 \text{ ml}$, $p = 194 \text{ Torr}$, $t = 23^\circ\text{C}$) Diboran und 0, 3689 g (6, 00 mMol) Chlorcyan (zurück 3, 01 mMol Bor, Verbr. 30, 1 ml n/10 NaOH und 1, 24 mMol Chlorcyan, 12, 4 ml Verbr. n/10 AgNO_3) werden mit 40 ml Äther 1, 5 ml (14, 32 mMol) tert-Butylamin aufdestilliert. Beim Erwärmen des Gemisches unter Rühren auf -20°C fällt ein farbloser kristalliner Niederschlag an. Dieser wird abfiltriert, mit 30 ml Äther gewaschen und im HV getrocknet. Auf Grund von IR-Spektrenvergleich und Schmelzpunkt 181°C (H. Beyer: 182°C) erweist er sich als tert-Butyl-borazyl-tert-butyl-ammonium-chlorid ($\text{t-BuNH}_2\text{BH}_2\text{t-BuNH}_2$)Cl.

Auswaage: 0, 4540 g, entspr. 2, 32 mMol und 48, 8% Ausbeute bezogen auf Chlorcyan.

Zwecks Reinheitsprüfung (Verunreinigung von tert-Butyl-ammoniumchlorid) wird das Borazylsalz noch einer Analyse unterzogen: Nach alkalischem Abdestillieren des Amins wird im Rückstand Bor und Chlorid wie üblich titriert.

Analysendaten:

Einwaage 0, 2062 g

	Verbr. n/10 Lösg.	ml	mMol	gef. %	ber. %
t-BuNH ₂	HCl	20, 5	2, 05	72, 66	74, 84
B	NaOH	10, 8	1, 08	5, 66	5, 53
Cl	AgNO_3	10, 4	1, 04	17, 86	18, 13

Das Boracylammoniumsalz hat demgemäss einen Reinheitsgrad von 98,6%.

Vom Filtrat wird der Äther und überschüssiges Butylamin bei -20°C im HV abgezogen. Aus dem schmierigen Rückstand lassen sich mit Benzol 0,0921 g, entspr. 1,06 mMol tert-Butyl-borazan (Fp. 96°C) gewinnen. Im Unlöslichen wird nach Aufschluss mit 2n Schwefelsäure Bor und Cyanid bestimmt, die vermutlich als N-t-Butyl-B-cyan-borazan-boran $t\text{-BuNH}_2\text{BH}_2\text{CNBH}_3$ vorliegen.

B : Verbr. n/10 NaOH 43,8 ml entspr. 4,38 mMol

CN : Verbr. n/10 AgNO_3 10,3 ml entspr. 2,06 mMol.

Ergebnis: Aus den Reaktionsprodukten von Diboran und Chlorcyan kann Chlorboran BH_2Cl in Form des tert-Butyl-borazylammonium-chlorids in einer Ausbeute von 48,8% isoliert werden.

Versuch 32. Umsetzung von Diboran mit Dicyan (Diboran im Überschuss)

Zu 40 ml THF werden 5,62 mMol ($v = 584 \text{ ml}$, $p = 175 \text{ Torr}$, $t = 22^{\circ}\text{C}$) Diboran kondensiert, und nach Auftauen, Umrühren und wieder Einfrieren 4,14 mMol ($v = 584 \text{ ml}$, $p = 129 \text{ Torr}$, $t = 22^{\circ}\text{C}$) Dicyan hinzukondensiert. Das Gemisch wird unter Rühren erwärmt; bei -35°C färbt sich die erst klare farblose Lösung etwas gelblich, bei -30°C bildet sich unter Erwärmung schlagartig ein fester, gelblicher, rasch absitzender, voluminöser Niederschlag. Wasserstoff wird bei der Reaktion nicht entwickelt. Das Reaktionsgemisch wird bei 0°C noch 1 Stunde gerührt, dann werden alle leicht flüchtigen Bestandteile bei ZT abdestilliert, und das HV-Destillat mit angesäuertem Wasser hydrolysiert. Nach der Destillation des sauren Hydrolysats tritt in der vorgelegten Natronlauge bei Titration mit Silbernitrat nach Zugabe von Kaliumjodid sofort Trübung ein, d.h. Dicyan und Blausäure sind abwesend ($\text{Dicyan} \text{ wird in Natronlauge nach } (\text{CN})_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCN} + \text{HOCN} \text{ hydrolysiert}$).

Bor im Destillat: 2,32 mMol Verbr. n/10 NaOH 23,2 ml

Diboran eingesetzt 5,62 mMol

Diboran verbraucht 4,46 mMol

Dicyan eingesetzt 4,14 mMol

Verhältnis $(\text{BH}_3)_2 : (\text{CN})_2 = 1,08 : 1,00$.

Der Festkörper wird in 20 ml THF aufgeschlämmt, unter Stickstoff-Atmosphäre abfiltriert, 2mal mit 10 ml THF gewaschen und im HV getrocknet. Das THF-Filtrat kann rückstandslos bei -20°C im HV destilliert werden.

Ergebnis: Dicyan und Diboran reagieren im THF im Molverhältnis 1 : 1 unter Bildung eines Festkörpers.

Versuch 33. Umsetzung von Diboran mit Dicyan (Dicyan im Überschuss)

Wie im vorhergehenden Versuch beschrieben, werden 4,51 mMol ($v = 584 \text{ ml}$, $p = 141 \text{ Torr}$, $t = 20^\circ\text{C}$) Diboran und 6,88 mMol ($v = 584 \text{ ml}$, $p = 215 \text{ Torr}$, $t = 20^\circ\text{C}$) Dicyan in 40 ml THF kondensiert. Nach Beendigung der Umsetzung (Verlauf wie oben beschrieben) werden alle bei ZT flüchtigen Anteile im HV abgezogen und zum mit Wasser versetzten Destillat Silbernitrat hinzugefügt. Das Ausbleiben eines Niederschlags beweist, dass bei der Reaktion keine Blausäure entstanden ist. Das im Hydrolysat befindliche Dicyan wird in 2n Natronlauge destilliert und mit Silbernitrat titriert. Bor kann im Destillationsrückstand nicht nachgewiesen werden.

$(\text{CN})_2$ eingesetzt 6,88 mMol

$(\text{CN})_2$ im Destillat 2,24 mMol (Verbr. n/10 AgNO_3 11,2 ml)

$(\text{CN})_2$ verbraucht 4,64 mMol

B_2H_6 eingesetzt 4,51 mMol

Umsetzungsverhältnis:

$$\text{B}_2\text{H}_6 : (\text{CN})_2 = 0,97 : 1,00.$$

Ergebnis: Diboran und Dicyan setzen sich im Verhältnis 1 : 1 um, gleichgültig welche Komponente im Überschuss vorhanden ist.

Versuch 34. Beschreibung und Analyse des in Versuch 33 und 32 entstandenen Festkörpers

Der Festkörper ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In Alkoholen und Wasser erfolgt Hydrolyse zu einer klaren Lösung unter Wasserstoffentwicklung. Eine alkalische Lösung riecht stark nach Amin. Cyanid kann im Hydrolysat nicht nachgewiesen werden (negative Berliner-Blauprobe).

Zur quantitativen Analyse wird ein Teil des Festkörpers unter Stickstoffatmosphäre eingewogen und im HV mit Wasser zersetzt. Nach Abtöplern des Wasserstoffs wird Bor und Amin titriert.

Da bei der wässrigen Hydrolyse bei der Titration von Bor und Amin (Bromkresolgrün als Indikator) kein scharfer Umschlagspunkt des Indikators zu erkennen ist, wird bei einer zweiten Analyse der Festkörper mit Methanol/Schwefelsäure zersetzt, das Bor als Borsäuremethylester abdestilliert und im Rückstand der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl-Aufschluss bestimmt.

1. Analyse:

Hydrolyse mit Wasser, Einwaage 0,1852 g

B : Verbr. n/10 NaOH 40,4 ml entspr. 4,04 mMol

N : Verbr. n/10 HCl 39,2 ml entspr. 3,92 mMol

H_2 : $V = 650 \text{ ml}$ $p = 127 \text{ Torr}$ $t = 23^\circ\text{C}$ 4,48 mMol

Molverhältnis $\text{H} : \text{B} : \text{N} = 1,11 : 1,00 : 0,98.$

2. Analyse:

Hydrolyse mit Methanol Schwefelsäure, Einwaage 0,2843 g

B : Verbr. n/10 NaOH 66,0 ml entspr. 6,60 mMol

N : Verbr. n/10 HCl 67,1 ml entspr. 6,71 mMol

H₂: v = 650 ml p = 185 Torr t = 20°C 6,59 mMol

Molverhältnis:

$$H : B : N = 0,99 : 1,00 : 1,02.$$

Einwaage für (HBNCH₂)_x ber.: 0,2627 g.

Die Differenz der Einwaage zur berechneten dürfte auf Lösungsmittelreste zurückzuführen sein.

Identifizierung des im Festkörper vorliegenden Amins

Zu einem Teil des Festkörpers wird Benzoylchlorid hinzugefügt und mit 2n Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion geschüttelt. Das hierbei gebildete Amid erweist sich auf Grund seines Schmelzpunktes von 249°C (Lit. 249°C) als Benz-äthylendiamid. Andere Amide wie Benz-methyl-amid (Fp. 80°C) oder Benz-dimethyl-amid (Fp. 41°C) werden nicht gefunden.

Ergebnis: Auf Grund des Umsetzungsverhältnisses und der Analyse des dabei gebildeten Festkörpers reagieren Diboran und Dicyan nach $(\text{BH}_3)_2 + (\text{CN})_2 \longrightarrow (\text{BHNHCH}_2\text{-CH}_2\text{NHBH})_x$. Das Dicyan wird zur Stufe des Äthylendiamins unter Verbrauch von 2 Mol Hydridwasserstoff pro Mol CN-Dreifachbindung reduziert. Die C-C-Bindung bleibt intakt. Es entsteht ein polymeres Äthylen-bis-imidoboran.

Versuch 35. Umsetzung von Diboran mit Dicyan in Äther

Zur Darstellung des Poly-äthylen-bis(imidoborans) wird in 20 ml einer 0,52-molaren ätherischen Dicyanlösung Diboran bei -20°C eingeleitet, bis kein Diboran mehr absorbiert wird (Geruch nach Diboran am Gasableitungsrohr). Nach Filtration des Festkörpers unter Stickstoffatmosphäre und Auswaschen mit Äther wird der Festkörper im HV getrocknet. Dabei trat beim Trockenwerden des Produkts heftige Explosion ein.

Ergebnis: Die Umsetzung von Diboran und Dicyan verläuft offensichtlich in Äther unvollständig. Restliche Cyan-Gruppen reagieren im trockenen Zustand explosiv mit noch vorhandenen Borin-(BH₃)-Gruppen.

Versuch 36. Umsetzung von Poly-äthylen-bis(imidoboran) mit abs. Methanol

In 20 ml einer 0,62molaren THF-Dicyanlösung wird bis zur Sättigung Diboran eingeleitet und das Gemisch 24 Stunden bei ZT sich selbst überlassen. Nach Ab-

filtrieren werden zu dem noch feuchten Festkörper im HV 10 ml Methanol destilliert. Es setzt Reaktion unter Wasserstoffentwicklung ein. Bei Abdestillieren des Methanols bei -30°C im HV und Auftauen des Destillats sind über der Flüssigkeit am Fallenrand farblose Kristalle zu beobachten, die sich beim Umschütteln in Methanol lösen.

Ein Versuch, die Substanz durch fraktionierte Kondensation (Falle I 0°C , Falle II -35°C , Falle III -60°C) abzutrennen, scheitert, da die Substanz mit dem Methanol kondensiert. Bei Zugabe von ätherischem Chlorwasserstoff fällt aus der Methanollösung Äthylendiamin-hydrochlorid aus. Im Filtrat befindet sich Bor.

Ergebnis: Bei der Methanolyse des Umsetzungsproduktes von Dicyan und Diboran bildet sich eine amin- und borhaltige Substanz, die mit Methanol flüchtig ist.

Versuch 37. Wiederholung des Versuchs 36. Abtrennung des bei der Methanolyse gebildeten, mit Methanol flüchtigen Festkörpers und dessen Identifizierung

Eine Abtrennung des im letzten Versuch beobachteten Festkörpers gelingt, wenn man eine grössere Menge des polymeren Borindiamids mit einem geringen Überschuss an Methanol zersetzt, und das Methanol rasch bei ZT im HV abdestilliert. Aus dem verbleibenden festen gelblichen Rückstand kann bei ZT im HV ein farbloses, kristallines Produkt in die Vorlage sublimiert werden.

Eingesetzt werden 62 mmol noch THF-feuchten Borindiamids und 5 ml abs. Methanols.

Der erhaltene Festkörper schmilzt im geschlossenen Rohr bei 78°C und ist äusserst Hydrolyse-empfindlich. Er zerläuft beim Stehen an der Luft. Er ist gut löslich in Äther, THF und Methanol, schlecht in Benzol.

Analyse:

Bei der Zugabe von Benzoylchlorid zu dem Hydrolyseprodukt wird Benz-äthylen-diamid gebildet (Fp. 249°C , Lit. 249°).

Zur quantitativen Analyse wird die Verbindung mit Methanol-Schwefelsäure hydrolysiert, das Bor als Borsäuremethylester abdestilliert (Borbestimmung wie üblich) und im Rückstand der Stickstoff nach Kjeldahl-Aufschluss bestimmt.

Einwaage: 0,1552 g, ber. 0,1550 g [†])

B : Verbr. n/10 NaOH 11,0 ml, entspr. 1,10 mmol

N : Verbr. n/10 HCl 10,9 ml, entspr. 1,09 mmol.

[†]) für die genannte Verbindung berechnet.

Den gefundenen Analysendaten, wie dem Nachweis des Äthylendiamids wird eine Verbindung der Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B} \cdot \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \text{B}(\text{OCH}_3)_3$ gerecht. Die Verbindung ist als Bis-B-Trimethoxy-äthylen-1,2-borazan zu bezeichnen.

	ber. [†])	gef. %
B :	7,74	7,68
N :	10,00	9,83.

Der Nachweis des Borsäuremethylesters gelingt durch längeres Erhitzen der Substanz auf 80°C. Zu diesem Zweck wird die Verbindung in einem Kolben, der mit einer Destillationsbrücke verbunden ist, mittels eines Wasserbads auf die angegebene Temperatur 2 Stunden erhitzt. In die Vorlage destilliert eine klare Flüssigkeit, während das Sublimat des Addukts sich in den nicht erwärmten Teilen der Apparatur niederschlägt. Die übergegangene Flüssigkeit wird durch Siedepunkt von 66°C (Lit. 68, 7), sowie durch Analyse als Borsäuremethylester identifiziert.

Einwaage: 0,1435 g, ber. 0,1390 g

B : Verbr. n/10 NaOH 13,0 ml, entspr. 1,30 mMol.

Ergebnis: Die Methanolyse des Reaktionsprodukts von Dicyan und Diboran liefert das Di-additionsprodukt von Borsäuremethylester an Äthylendiamin.

Molekulargewichtsbestimmung des Bis-Borsäuremethylester-Äthylendiamin-Addukts

Die Molekulargewichtsbestimmung wird nach Beckmann in Benzol durchgeführt.

Einwaage Benzol 17,25

	I	II	
Einwaage :	0,0640 g	0,0467 g	
Depression:	0,207°C	0,144°C	
MG:	91,4	95,8	ber. 279,98, MG 3 93,2.

Da nur $\frac{1}{3}$ des berechneten Molekulargewichts gefunden wird, muss das Additionsprodukt in Benzol in die Bestandteile Borsäuremethylester und Äthylendiamin zerfallen sein. Eine Molekulargewichtsbestimmung bei höherer Konzentration scheitert an der Schwerlöslichkeit der Verbindung.

Versuch 38. Umsetzung von Borsäuremethylester mit Äthylendiamin

Werden 1,1662 g (10,92 mMol) Borsäuremethylester und 0,36 ml (5,40 mMol) Äthylendiamin, das frisch 2mal über Natrium destilliert wurde, zusammengegeben, so erstarren die Flüssigkeiten unter Abgabe von beträchtlicher Reaktionswärme.

[†]) für die genannte Verbindung berechnet.

Das gebildete Additionsprodukt von 2 Mol Borsäuremethylester und 1 Mol Äthylendiamin weist die gleichen Eigenschaften (Fp. = 78°C , Löslichkeit, Flüchtigkeit und Zersetzung) auf wie das im vorhergehenden Versuch beschriebene Methanolyselprodukt.

Ergebnis: Durch Synthese der Additionsverbindung von 2 Mol Borsäuremethylester und 1 Mol Äthylendiamin aus den Grundkörpern wird der Strukturbeweis für das Methanolyselprodukt des vorhergehenden Versuchs geliefert.

C. Umsetzung von Lithium-cyanboranat $\text{Li}(\text{BH}_3\text{CN})$ mit Diboran Chlorwasserstoff und Trimethylammonium-chlorid

Versuch 39. Darstellung von Lithium-cyanboranat

In eine kräftig gerührte Suspension von 1,22 g (37,2 mMol) Lithiumcyanid in 50 ml Äther wird ein langsamer Strom von Diboran eingeleitet. Das Lithiumcyanid löst sich unter beträchtlicher Erwärmung des Äthers auf. Nachdem der grösste Teil des eingesetzten Lithiumcyanids in Lösung gegangen ist, wird die Lösung vom unumgesetzten Lithiumcyanid abfiltriert und eingeeengt. Nach Abziehen von 20 ml Äther bilden sich zwei Phasen. Die untere, ölige Schicht wird abgetrennt und zweimal mit Äther gewaschen.

1 ml des Öls wird mit 2n Schwefelsäure zersetzt, wobei schwache Gasentwicklung auftritt, die erst beim Kochen der Lösung stärker wird. Nach der Zersetzung wird das Verhältnis von Bor zu Cyanid bestimmt.

Analysenergebnis:

B : Verbr. n/10 NaOH 22,4 ml entspr. 2,24 mMol

CN: Verbr. n/10 AgNO_3 10,8 ml entspr. 2,16 mMol

Es berechnet sich ein Molverhältnis von:

$$\text{B} : \text{CN} = 1,04 : 1,00.$$

Ergebnis: Diboran reagiert mit Lithiumcyanid unter Bildung von Lithium-cyanboranat LiBH_3CN , wenn Lithium-cyanid im Überschuss vorliegt (vgl. Versuch 40).

Versuch 40. Umsetzung von Lithium-cyanboranat mit Diboran

7,8 mMol Lithium-cyanboranat wurden aus 10 ml einer 0,78molaren Lithiumboranat-Ätherlösung (7,8 mMol) und 5 ml einer 2,1molaren ätherischen Blausäurelösung (10,5 mMol) dargestellt. Der Blausäureüberschuss wurde mit dem gesamten Äther bei ZT im HV abgezogen.

Auf das verbleibende Lithium-cyanboranat wurden nach Aufdestillieren von 40 ml Äther 5,14 mMol ($v = 584 \text{ ml}$, $p = 161 \text{ Torr}$, $t = 21^{\circ}\text{C}$) Diboran dazu-

kondensiert und das Gemisch unter kräftigem Rühren mittels Magnetrührers aufgetaut und erwärmt. Bei -30°C wurde die trübe Emulsion sprunghaft klar. Es bildete sich vorübergehend eine klare Lösung, die sich aber ebenso plötzlich wieder trübte. Beim Unterbrechen des Rührens schied sich ein Öl ab. Das Gemisch wurde noch eine Stunde bei ZT gerührt und dann der Äther einschliesslich überschüssigen Diborans abgezogen, wobei ein farbloses Öl zurückblieb.

Nach Versetzen des Destillats mit Wasser wurde das darin enthaltene Bor bestimmt.

Stoffbilanz:

BH_3	eingesetzt	10,28 mMol
BH_3	zurück	2,29 mMol (Verbr. n/10 NaOH 22,9 ml)
BH_3	verbraucht	7,99 mMol
LiBH_3CN	eingesetzt	7,80 mMol

Ergebnis: Lithium-cyanboranat vermag pro Mol $\frac{1}{2}$ Mol Diboran anzulagern unter Bildung von Lithium-cyanboranat-boran $\text{LiBH}_3\text{CNBH}_3$.

Versuch 41. Thermische Zersetzung von Lithium-cyanboranat-boran

Um aus dem Ätherat-Öl des Lithium-cyanboranat-borans den Äther zu entfernen, wurden 6,34 mMol des Komplexes im HV auf 50°C erwärmt. Im Laufe von 6 Stunden schied sich ein Festkörper ab. Im abdestillierten Äther befand sich eine beträchtliche Menge Diboran. Das im Komplex gebundene Cyanid konnte bei der Hydrolyse des Rückstands quantitativ bestimmt werden.

Bor im Destillat:

Verbr. n/10 NaOH 17,9 ml, entspr. 1,79 mMol B,
entspr. 28,23% des an LiBH_3CN angelagerten Borans BH_3 .

Cyanid im Rückstand:

Verbr. n/10 AgNO_3 31,0 ml entspr. 6,20 mMol CN;
eingesetzt 6,34 mMol CN.

Ergebnis: Bei 50°C wird im HV aus Lithium-cyanboranat-boran Diboran abgespalten. Die Cyanidgruppe bleibt dabei intakt.

Versuch 42. Analyse eines Dioxanats des Lithium-cyanboranat-borans

Beim Versetzen des Lithium-cyanboranat-boran-Ätherat-Öls mit Dioxan kristallisiert ein voluminöser Festkörper aus. Er wurde abfiltriert und nach zweimaligem Auswaschen mit 30 ml Dioxan 12 Stunden bei ZT im HV getrocknet.

Zur Analyse wurde der Körper im HV mit verd. Schwefelsäure versetzt und nach Abtöplern des Wasserstoffs Bor und Cyanid wie üblich bestimmt.

Die Analysenergebnisse sind in Tabelle XIV zusammengefasst:

Tabelle XIV

Einwaage	Verbr. n/10 Lösg.	ml	mMol	mg
CN: 0,6850 g	AgNO ₃	11,9	2,38	62,18
B : "	NaOH	49,9	4,99	54,00
H : "	v = 1301 ml, t = 24°C p = 215,5 Torr		15,13	15,13

Zur Einwaage bleibt eine Differenz von 5,537 g, die sich auf Lithium und Dioxan verteilt. Sind in der Verbindung 2,38 mMol Lithium (entspr. dem CN-Wert), d.s. 16,5 mg Lithium, vorhanden, so bleiben 0,5372 g, entspr. 6,09 mMol Dioxan.

Somit berechnet sich ein Molverhältnis von:

$$B : H : CN : \text{Dioxan} = 2,00 : 6,03 : 0,953 : 2,44$$

oder $\text{LiB}_2\text{H}_6 \cdot 0,3(\text{CN})_{0,95} \cdot 2,44 \text{ Dioxan}$.

Ergebnis: Das Ergebnis von Versuch 40 wird bestätigt. Das hierbei gebildete $\text{LiBH}_3\text{CNBH}_3$ kann mit Dioxan als Festkörper ausgefällt werden und enthält dann pro Mol 2,5 Mol Dioxan.

Versuch 43. Umsetzung von Lithium-cyanboranat-boran mit Methanol

30 ml Methanol wurden zu 7,42 mMol Lithium-cyanboranat-boran im HV aufdestilliert. Das Ganze wurde auf 40°C erwärmt und beim Dampfdruck des Methanols am Rückfluss gekocht.

Nach 8stündiger Reaktionszeit wurde der hierbei langsam entwickelte Wasserstoff abgetöplert und die flüchtigen Reaktionsprodukte mit dem Methanol abdestilliert. Das Destillat enthielt Bor (in Form des Methylesters), jedoch kein Cyanid. Dieses fand sich quantitativ im Rückstand.

Analysenergebnisse:

H₂ entwickelt : v = 1301 ml, p = 172 Torr, t = 23°C, entspr. 12,12 mMol
B im Dest. : Verbr. n/10 NaOH 39,8 ml, entspr. 3,98 mMol

Atomverhältnis:

$$B : H = 1,00 : 3,04.$$

CN im Rückst.: Verbr. n/10 AgNO_3 36,8 ml, entspr. 7,36 mMol
CN eingesetzt (in Form von $\text{LiBH}_3\text{CNBH}_3$) 7,42 mMol

Ergebnis: Methanol reagiert mit Lithium-cyanboranat-boran in langsamer Reaktion unter Bildung von Wasserstoff, Borsäureester und Lithium-cyanboranat.

Versuch 44. Umsetzung von Lithium-cyanboranat-boran mit ätherischer Chlorwasserstofflösung

Zu 7,8 mMol frisch dargestelltem Lithium-cyanboranat-boran in 30 ml Äther werden 7 ml einer 1,1molaren (7,77 mMol) ätherischen Chlorwasserstoff-Lösung aufkondensiert. Bei -30°C setzt heftige Reaktion unter Wasserstoffentwicklung und Ausfallen eines farblosen Niederschlags ein. Das ursprünglich vorhandene Öl verschwindet.

Der Wasserstoff wird abgetöplert, der Niederschlag in einer geschlossenen Glasfritte rasch abfiltriert und von der verbleibenden klaren, farblosen Lösung leicht flüchtige Reaktionsprodukte mit Äther bei -30°C im HV abgezogen. Hierbei bleibt ein öliges Rückstand.

Das Destillat enthält weder Cyanid (negative Berliner-Blauprobe) noch Bor (kein NaOH-Verbrauch nach Mannitzugabe). Der Niederschlag besteht aus Lithiumchlorid, wie die quantitative Analyse durch Auswägen und Titrieren ergibt.

Einwaage : 0,3242 g
Verbrauch : n/10 AgNO_3 15,1 ml für $\frac{1}{5}$ des Gesamten,
entspr. : 0,3201 g.

Die Prüfung des Niederschlags auf Cyanid und Bor verlief negativ.

Auf den bei der HV-Destillation verbliebenen Rückstand werden 30 ml Äther und 8,36 mMol ($v = 584$ ml, $p = 263$ Torr, $t = 22^\circ\text{C}$) Trimethylamin aufdestilliert. Nach Auftauen und Erwärmen bildet sich ein farbloser Niederschlag. Überschüssiges Amin wird mit dem Äther abgezogen und zurückbestimmt. Der Rückstand erweist sich als das in Versuch 7 (S. 78) beschriebene N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran (Mischschmelzpunkt 129°C).

Stoffbilanz:

$\text{LiBH}_3\text{CNBH}_3$	eingesetzt	7,80 mMol
HCl	dazukond.	7,77 mMol
H_2	entwickelt	7,88 mMol ($v = 651$ ml, $p = 225$ Torr, $t = 24^\circ\text{C}$)
LiCl	filtriert	7,55 mMol (Auswaage 0,3242 g)
NMe_3	verbraucht	7,91 mMol (zurücktitriert 0,45 mMol eingesetzt 8,36 mMol)

Ergebnis: Chlorwasserstoff setzt aus Lithium-cyanboranat-boran den Grundkörper Boran-cyanboran BH_2CNBH_3 unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Lithiumchlorid in stöchiometrischer Reaktion in Freiheit.

Versuch 45. Umsetzung von Lithium-cyanboranat-boran mit Trimethylammonium-chlorid

In Versuch 44 gelang es, N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran in 2 Stufen aus Lithium-cyanboranat-boran darzustellen (1. Stufe HCl , 2. Stufe NMe_3). Die Darstellung dieser Verbindung sollte ev. auch durch direkte Umsetzung des Komplexes mit Trimethylammoniumchlorid gelingen.

Zu 15,6 mMol Lithium-cyanboranat-boran, in 50 ml Äther emulgiert, wird 2g (20,8 mMol) trockenes Trimethylammoniumchlorid zugefügt. Da bei ZT keine Reaktion zu beobachten ist, wird das Gemisch unter Ausschluss von Feuchtigkeit unter Rückfluss gekocht. Da das N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran in Wasser unlöslich ist, wird zu einer Isolierung nach 5stündiger Reaktionszeit zu dem Gemisch Wasser hinzugefügt. Dabei geht alles klar in Lösung; das Borazan hat sich also nicht gebildet.

Ergebnis: Lithium-cyanboranat-boran setzt sich mit Trimethylammoniumchlorid in Äther bei 34°C nicht um.

Versuch 46. Umsetzung von Lithium-cyanboranat mit Chlorwasserstoff im Verhältnis 1 : 1

Zu frisch dargestelltem Lithium-cyanboranat-Ätherat-Öl (7,8 mMol), das im HV von eventuell aus der Darstellung noch vorhandenem Cyanwasserstoff befreit worden ist, werden 7,0 ml einer 1,11molaren (7,7 mMol), ätherischen Chlorwasserstofflösung hinzukondensiert. Unter kräftigem Rühren wird bis -40°C erwärmt, wobei heftige Reaktion unter Wasserstoffentwicklung und Ausfallen eines Niederschlags eintritt. Nach beendeter Reaktion werden alle flüchtigen Reaktionsprodukte mit Äther im HV bei -30°C abdestilliert. Das Destillat enthält beträchtliche Mengen an Blausäure, die nach Zugabe von Wasser und Destillieren in Natronlauge wie üblich bestimmt wird. Der Rückstand der wässrigen Blausäuredestillation zeigt nach Mannitzugabe keinen Natronlaugeverbrauch, d.h. die Abwesenheit von Bor.

Auf den Rückstand der HV-Destillation werden 30 ml Äther aufkondensiert und der Niederschlag rasch in einer geschlossenen Glasfritte abfiltriert. Er erweist sich nach Auswaage und Titrieren als Lithiumchlorid.

Auswaage: 0,3192 g

Verbrauch $n/10 \text{ AgNO}_3$ 15,15 ml für $\frac{1}{5}$ des Gesamten
entspr. 0,3152 g.

Nach Abziehen des Äthers im Filtrat wird das zurückbleibende Öl mit Methanol im HV zersetzt, um die vorhandene Cyanidmenge zu erfassen. Die Zersetzung erfolgte unter heftiger Wasserstoffentwicklung, so dass ein Teil des Wasserstoffs aus der Apparatur herausgedrückt wurde. Von einer Messung wurde daher abgesehen. Bor und Cyanid werden nach der Zersetzung in üblicher Weise quantitativ bestimmt.

Stoffbilanz:

LiBH ₃ CN	eingesetzt	7,8 mMol	
HCl	dazudest.	7,77 mMol	
H ₂	entwickelt	7,91 mMol	
HCN	im Dest.	3,82 mMol (Verbr. n/10 AgNO ₃ 19,1 ml)	
HCN	im Rückst.	3,76 mMol (Verbr. n/10 AgNO ₃ 18,8 ml)	
B	im Rückst.	7,75 mMol (Verbr. n/10 NaOH 15,5 ml für $\frac{1}{5}$ des Gesamten).	

Das Molverhältnis des Rückstands beträgt:

$$B : CN = 2,08 : 1,00.$$

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Lithium-cyanboranat mit Chlorwasserstoff im Verhältnis 1 : 1 wird neben Wasserstoff, Blausäure und Lithiumchlorid eine Verbindung erhalten, deren Molverhältnis B : CN gleich 2 : 1 ist. Die CN-Dreifachbindung wird nicht reduziert.

Versuch 47. Identifizierung des im obigen Versuch erhaltenen Reaktionsprodukts

Bei dem im obigen Versuch beschriebenen Öl handelt es sich auf Grund des Molverhältnisses von B : CN = 2 : 1 vermutlich um ein BH₂CNBNH₃. Um es zu identifizieren, wird es mit Trimethylamin behandelt. Das Öl wird im gleichen Ansatz wie in Versuch 43 dargestellt. Anschliessend werden mit 30 ml Äther 5,46 mMol (v = 584 ml, p = 175 Torr, t = 24°C) Trimethylamin hinzudestilliert. Nach Erwärmen fällt ein Festkörper aus, der sich nach Abdestillieren von überschüssigem Amin und Umkristallisieren aus Wasser als N-Trimethyl-B-cyanborazan-boran erweist (Mischschmelzpunkt 129°C).

Stoffbilanz:

LiBH ₃ CN	eingesetzt	7,80 mMol	
HCl	eingesetzt	7,77 mMol	
NMe ₃	verbraucht	4,01 mMol	
NMe ₃	eingesetzt	5,46 mMol	
NMe ₃	zurück	1,45 mMol (Verbr. n/10 HCl 14,5 ml)	

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Lithium-cyanboranat mit Chlorwasserstoff wird in quantitativer Reaktion Boran-cyanboran gebildet. Das Ergebnis des vorhergehenden Versuchs wird durch Bildung des Trimethylaminaddukts des Boran-cyanborans bestätigt.

Versuch 48. Bestimmung des Äthergehalts des Boran-cyanborans

Boran-cyanboran wurde, wie in Versuch 43 beschrieben, dargestellt. Nach Abdestillieren der Blausäure wird das zurückbleibende Öl, das bei -80°C erstarrt, in Äther gelöst, mit Hexan ausgefällt und zweimal mit Hexan gewaschen. Die Operation wird bei -30°C ausgeführt. Anhaftendes Hexan wird im HV bei -30°C entfernt. Während der Auswaage trübt sich das Öl unter Blasenbildung. Es wird mit 2n Schwefelsäure zersetzt und nach Abdampfen der Blausäure das Bor titriert.

Aus der Molzahl des gefundenen Bors lässt sich das Gewicht für das Molekül $\text{B}_2\text{H}_5\text{CN}$ berechnen. Die Differenz zur Einwaage ergibt den Äthergehalt.

Einwaage : 0,1443 g B: Verbr. n/10 NaOH 23,2 ml, daraus

ber. für $\text{B}_2\text{H}_5\text{CN}$: 0,0611 g

0,0832 g entspr. 1,12 mmol Äther

Molverhältnis:

Bor : Äther = 2,00 : 0,97.

Ergebnis: Boran-cyanboran bildet mit Äther ein Monoätherat.

Versuch 49. Umsetzung von Lithium-cyanboranat mit Trimethylammoniumchlorid

15,6 mmol Lithium-cyanboranat-Ätherat werden in 50 ml Äther emulgiert und 2 g (20,8 mmol) Trimethylammoniumchlorid zugefügt. Das Ganze wird unter Rühren am Rückfluss gekocht. Eine Wasserstoffentwicklung ist nicht zu beobachten. Nach 5stündiger Reaktionszeit wird das Gemisch mit Wasser versetzt, wobei sich alles in Wasser löst, d.h. N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran hat sich nicht gebildet.

Ergebnis: Lithium-cyanboranat reagiert nicht mit Trimethylammoniumchlorid.

D. Umsetzungen von Lithiumboranat mit Halogencyanen und Dicyan

Versuch 50. Umsetzung von Lithiumboranat mit Bromcyan im Verhältnis 1 : 2

Zu 15 ml einer 0,78molaren (11,7 mMol) ätherischen Lithiumboranat-Lösung wird bei -40°C langsam eine Lösung von 2,524 g (23,79 mMol) Bromcyan in 40 ml Äther unter Stickstoffatmosphäre zugetropft. Es setzt eine heftige Reaktion unter Wasserstoffentwicklung ein. Die anfangs klare Lösung wird über gelb rotbraun unter Bildung eines schmierigen, braunen, in Äther unlöslichen Körpers.

Nach beendeter Zugabe von Bromcyan wird der Äther abgegossen und der Festkörper dreimal mit Äther gewaschen. Er enthält dann Bor (Flammenprobe), Stickstoff (Elementaranalyse), jedoch kein Cyanid (keine Berlinerblau-Reaktion) und keinen Hydridwasserstoff (keine Gasentwicklung bei saurer Hydrolyse).

Von der braunen Lösung wird der Äther bei -80°C im HV abgezogen. Es bleibt ein Gemisch aus einer Flüssigkeit und einem Festkörper zurück. Die im HV bei ZT flüchtige Flüssigkeit enthält nach qualitativer Analyse Bor und Bromid. Auf Grund des Kochpunkts von 88°C handelt es sich bei der Flüssigkeit um Bortribromid (Lit. Kp. 90°C).

Der Festkörper enthält nach der qualitativen Analyse Lithiumbromid, das durch etwas Bor und eine stickstoff-, jedoch nicht cyanid-haltige Gruppe verunreinigt ist.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Bromcyan und Lithiumboranat im Verhältnis 2 : 1 entsteht neben Borbromid und Lithiumbromid ein weiteres Produkt, das sich nicht näher identifizieren lässt, jedoch keine CN-Gruppen enthält.

Versuch 51. Umsetzung von Lithiumboranat mit Bromcyan im Verhältnis 1 : 1

In einer Falle werden 8,4 ml einer 0,81molaren (6,80 mMol) ätherischen Lithiumboranat-Lösung eingefroren. Nach Festwerden der Lösung werden 10 ml Äther und dann 0,7205 g (6,80 mMol) Bromcyan, in 40 ml Äther gelöst, aufgefroren. Um ein Kondensieren von Luftfeuchtigkeit an den kalten Gefäßwänden während des Einpipettierens der Lösungen zu vermeiden, wird durch einen seitlichen Ansatz über Phosphorpentoxyd getrockneter Stickstoff durch das Reaktionsgefäß geleitet.

Die Falle wird an das HV angeschlossen und nach Auspumpen die Lösungen bei -80°C durch Rühren mittels eines Magnetrührers vermischt. Bei -50°C setzt lebhaftere Reaktion unter Wasserstoffentwicklung ein. Der Wasserstoff wird abgetöplert und leicht flüchtige Reaktionsprodukte mit Äther bei -40°C abdestilliert. Das Destillat enthält Blausäure.

Der Rückstand, ein festes und ein öliges Produkt, wird mit Methanol zersetzt, wobei heftige Wasserstoffentwicklung eintritt. Eine Messung des Wasserstoffs war nicht möglich, da das Gasfassungsvoolumen des Reaktionsteils der HV-Apparatur zu gering war. Im Hydrolysat wird das Cyanid nach Ansäuern mit ein paar Tropfen verd. Schwefelsäure und Versetzen mit Wasser abdestilliert und im Rückstand Bor und Brom in üblicher Weise bestimmt. (Bromcyan war nicht mehr vorhanden, da ein Tropfen der Hydrolyselösung mit Kaliumjodid keine Jodausscheidung hervorrief).

Stoffbilanz:

LiBH ₄	eingesetzt	6,80 mMol	
BrCN	eingesetzt	6,80 mMol	
H ₂	entwickelt	3,33 mMol	(v = 295 ml, p = 202 Torr, t = 23°C)
CN	im Dest.	3,30 mMol	(Verbr. n/10 AgNO ₃ 16,5 ml)
CN	im Rückst.	3,36 mMol	(Verbr. n/10 AgNO ₃ 16,8 ml)
B	im Rückst.	6,75 mMol	(Verbr. n/10 NaOH 13,5 ml für 1/5 des Ges.)
LiBr	im Rückst.	6,60 mMol	(Verbr. n/10 AgNO ₃ 13,2 ml für 1/5 des Ges.)

Ergebnis: Da im Rückstand das Verhältnis B : CN = 2 : 1 ist, macht die Stoffbilanz folgenden Reaktionsablauf wahrscheinlich:



Versuch 52. Isolierung von BH₂CNBH₃ aus der Umsetzung von Lithiumboranat und Bromcyan

Die in Versuch 48 wahrscheinlich gemachte Bildung von Boran-cyanboran sollte durch Darstellung des Trimethylaminaddukts sichergestellt werden.

Zu diesem Zweck wird obige Umsetzung nach gleichem Verfahren wiederholt. Nach Abziehen aller flüchtigen Anteile wird das Rückstandsgemisch mit 20 ml Äther und dann mit 30 ml Dioxan versetzt, wobei Lithiumbromid als Dioxanat ausfällt. Nach Abfiltrieren der Lösung vom Lithiumbromid und Abziehen des Dioxans bei -15°C werden auf den öligen Rückstand 20 ml und 6,28 mMol (v = 584 ml, p = 199 Torr, t = 24°C) Trimethylamin aufkondensiert. Es fällt wieder ein Festkörper an, von dem überschüssiges Trimethylamin mit Äther abgezogen wird. Der Rückstand erweist sich nach Umkristallisieren aus Wasser als N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran (Mischschmelzpunkt 129°C).

Stoffbilanz:

LiBH ₄	eingesetzt	4,05 mMol	(5 ml einer 0,81molaren Ätherlösung)
BrCN	eingesetzt	4,04 mMol	(0,4281 g)
LiBr	abfiltriert	3,91 mMol	(Verbr. n/10 AgNO ₃ 39,1 ml)
NMe ₃	verbraucht	2,13 mMol	
NMe ₃	eingesetzt	6,28 mMol	
NMe ₃	zurück	4,15 mMol	(Verbr. n/10 HCl 41,5 ml)

Ergebnis: Die Bildung von Boran-cyanboran bei der Umsetzung von Bromcyan und Lithiumboranat wird durch Isolierung seines Trimethylaminaddukts sichergestellt.

Versuch 53. Umsetzung von Lithiumboranat mit Chlorcyan im Verhältnis 1 : 1

10,3 ml einer 0,78molaren Lithiumboranat-Ätherlösung (8,03 mMol) werden mit 40 ml Äther verdünnt und nach Einfrieren im HV evakuiert. Bei -120°C werden 0,4915 g (7,94 mMol) Chlorcyan aus einer Wägefalle eingeführt. Das Gemisch wird bis -60°C erwärmt. Bei dieser Temperatur setzt lebhafte Reaktion unter Wasserstoffentwicklung ein. Bei -30°C fällt ein farbloser Niederschlag aus.

Der Wasserstoff wird abgetöplert und leicht flüchtige Reaktionsprodukte bei -30°C abgezogen. Die Cyanidmenge im Destillat wird in üblicher Weise bestimmt, Bor konnte darin nicht nachgewiesen werden.

Auf den Rückstand, bestehend aus einem Öl und einem Festkörper, werden 30 ml frischen Äthers aufdestilliert und der unlösliche Festkörper, der nur Lithium und Chlorid enthält, abfiltriert.

Auf das Filtrat werden 5,21 mMol ($V = 585 \text{ ml}$, $p = 164 \text{ Torr}$, $t = 23^{\circ}\text{C}$) Trimethylamin aufkondensiert. Nach dem Auftauen bildet sich wieder ein Festkörper, bei dem es sich auf Grund des Mischschmelzpunktes von 129°C um N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran handelt.

Stoffbilanz:

LiBH ₄	eingesetzt	8,03 mMol	
ClCN	"	7,94 mMol	
H ₂	entwickelt	4,02 mMol	($v = 650 \text{ ml}$, $p = 113,5 \text{ Torr}$, $t = 23^{\circ}\text{C}$)
HCN	im Dest.	3,88 mMol	(Verbr. n/10 AgNO ₃ 19,4 ml)
LiCl	abfiltriert	7,75 mMol	(Verbr. n/10 AgNO ₃ 15,5 ml für $\frac{1}{5}$ des Ges.)
NMe ₃	verbraucht	3,92 mMol	
NMe ₃	eingesetzt	5,21 mMol	
NMe ₃	zurück	1,29 mMol	(Verbr. n/10 HCl 12,9 ml)

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Lithiumboranat und Chlorcyan im Verhältnis 1 : 1 bilden sich in stöchiometrischer Menge Lithiumchlorid, Cyanwasserstoff, Wasserstoff und Boran-cyanboran:



Versuch 54. Umsetzung von Lithiumboranat mit Chlorcyan im Verhältnis 2 : 1

28,5 ml einer 0,78molaren (22,44 mMol), ätherischen Lithiumboranatlösung werden mit 20 ml Äther verdünnt, eingefroren, im HV evakuiert und auf -50°C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden aus einer vom übrigen Gasraum abschliess-

baren Wägefalle 0,6002 g (11,22 mMol) Chlorcyan in die LithiumboranatLösung eingebracht. Es setzt stürmische Reaktion unter Wasserstoffentwicklung und Bildung eines Niederschlags ein. Nach Einfrieren und Abtöplern des Wasserstoffs wird eventuell nicht umgesetztes Chlorcyan (Chlorcyan, das sich während des Einrührens im Gasraum befindet) zur Reaktionslösung hinzugefroren und nach Erwärmen auf -50°C die Reaktion zu Ende gebracht.

Nach Beendigung der Reaktion sind in der Reaktionsfalle 3 Phasen vorhanden: ein farbloser Festkörper, ein viskoses Öl und überstehende Ätherlösung.

Der Äther wird bei -50°C im HV abgezogen. Er enthält weder Bor noch Cyanid.

Das in der Reaktionsfalle verbleibende Öl und der Festkörper werden durch Zentrifugieren getrennt.

Der Festkörper enthält nach Auswaschen mit Äther Lithium und Chlorid, ist also Lithiumchlorid.

Auf das Öl werden nach Wiedereinfrieren im HV 10,2 ml einer 1,1molaren ätherischen Chlorwasserstofflösung (11,22 mMol) aufkondensiert. Beim Erwärmen auf -30°C entwickelt sich Wasserstoff unter Niederschlagsbildung. Nach Abtöplern des Wasserstoffs wird der Äther bei -30°C abgezogen. Im Destillat lässt sich weder Bor, noch Blausäure nachweisen, d.h. es ist in dem Reaktionsgemisch vom ersten Reaktionsschritt her weder Lithiumboranat noch Lithium-cyanboranat vorhanden.

Auf den Rückstand, bestehend aus einem festen und öligen Körper, werden 12,63 mMol ($v = 584 \text{ ml}$, $p = 395 \text{ Torr}$, $t = 20^{\circ}\text{C}$) Trimethylamin mit 20 ml Äther aufkondensiert. Es bildete sich wieder ein Festkörper. Nach Abziehen von überschüssigem Amin mit dem Äther wird der feste Rückstand mit Wasser behandelt. Der in Wasser unlösliche, farblose Rückstand erweist sich als N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran (Mischschmelzpunkt 129°C). In Lösung geht das bei der Reaktion mit Chlorwasserstoff gebildete Lithiumchlorid, welches quantitativ bestimmt wird.

1. Reaktionsschritt:

LiBH_4	eingesetzt	22,44 mMol
ClCN	"	11,22 mMol
H_2	entwickelt	11,38 mMol ($v = 1301 \text{ ml}$, $p = 160 \text{ Torr}$, $t = 20^{\circ}\text{C}$)
LiCl	abfiltriert	11,15 mMol (Verbr. n/10 AgNO_3 22,5 ml für $\frac{1}{5}$ des Ges.)

2. Reaktionsschritt:

HCl	aufkondens.	11,22 mMol
H_2	entwickelt	11,16 mMol ($v = 1301 \text{ ml}$, $p = 158 \text{ Torr}$, $t = 22^{\circ}\text{C}$)
LiCl	gebildet	11,10 mMol (Verbr. n/10 AgNO_3 22,1 ml für $\frac{1}{5}$ des Ges.).

3. Reaktionsschritt:

NMe ₃ aufkondensiert	12,63 mMol
NMe ₃ zurück	1,47 mMol (Verbr. n/10 HCl 14,7 ml)
NMe ₃ verbraucht	11,16 mMol

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Lithiumboranat und Chlorcyan im Verhältnis 2 : 1 bilden sich im stöchiometrischen Verhältnis Wasserstoff, Lithiumchlorid und Lithium-boran-cyanboranat:



Versuch 55. Umsetzung von Lithiumboranat mit Jodcyan im Verhältnis 5 : 1 in Hexan

In einem Zweihalskolben werden 1,6282 g Lithiumboranat (78,56 mMol) in 60 ml Hexan suspendiert. Durch die eine Öffnung des Kolbens wird trockener Stickstoff eingeblasen und durch die andere 2,4416 g (16,00 mMol) Jodcyan portionsweise unter kräftigem Rühren mittels Magnetrührers zugegeben.

Es tritt heftige Reaktion unter Diboran- und Wasserstoffentwicklung sowie Rotfärbung der Hexanlösung durch Jod ein. Daneben setzt sich ein brauner, schmieriger Körper an den Gefäßwänden ab. Eine Probe ergibt Reaktion auf Cyanid und Amin. Nach beendiger Zugabe von Jodcyan werden die Festbestandteile von der Lösung abzentrifugiert und nach Abgießen der Hexanlösung 50 ml Äther hinzugefügt.

Dabei entsteht neben zurückbleibenden festen Anteilen, in denen Bor, Cyanid, Wasserstoff, Amin und Jodid nachzuweisen waren, ein Öl. Das Öl wird wiederum abzentrifugiert. Nach 5maligem Auswaschen mit je 40 ml Äther zeigt es nur noch Reaktion auf Bor, Wasserstoff, Lithium und Cyanid. Zur quantitativen Analyse wird 1 ml des Öls mit schwach angesäuertem Wasser hydrolysiert, wobei langsame Wasserstoffentwicklung zu beobachten ist, und Bor und Cyanid wie üblich bestimmt.

Analysenergebnis:

B : Verbr. n/10 NaOH 25,2 ml
CN: Verbr. n/10 AgNO₃ 12,3 ml

Molverhältnis:

$$\text{B} : \text{CN} = 1 : 1,02.$$

Bei dem Öl handelt es sich demnach um Lithium-cyanboranat.

Ergebnis: Lithiumboranat und Jodcyan reagieren in Hexan unter Bildung von Diboran, Jod, Wasserstoff, Lithium-cyanboranat, Jodid und anderen undefinierten aminhaltigen Produkten, so dass unübersichtlich verschiedene Reaktionen nach- und nebeneinander vor sich gehen.

Versuch 56. Umsetzung von Lithiumboranat mit Jodcyan im Verhältnis 2 : 1
in Äther

27,6 ml einer 0,79molaren (21,8 mMol), ätherischen LithiumboranatLösung, werden in eine Reaktionsfalle einpipettiert und das Gefäß mit einem Tropftrichter verbunden. Letzterer ist seinerseits durch einen seitlichen Ansatz an die HV-Apparatur angeschlossen. Das Tropfrohr endete 3 cm über der Lösung.

Nach Einfrieren der Lösung, Auspumpen auf HV und Wiedererwärmen auf -50°C werden bei dieser Temperatur 1,6265 g (10,89 mMol) Jodcyan, in 20 ml Äther gelöst, unter kräftigem Rühren mittels Magnetrührers zugetropft. Unter Wasserstoffentwicklung und Rotfärbung der Eintropfstelle tritt heftige Reaktion ein. Die Farbe verschwindet jedoch sofort wieder.

Nach beendeter Zugabe und Abtöplern des Wasserstoffs werden zu der klaren, farblosen Ätherlösung 50 ml Hexan zugefügt. Dabei bilden sich 2 Schichten ohne Niederschlagsbildung. Die obere Schicht wird abpipettiert und von der schwereren der Äther bei -30°C im HV abgezogen, wobei farblose Kristalle zurückbleiben.

Sowohl die obere Schicht, als auch der destillierte Äther waren frei von Bor und Cyanid.

Auf die Kristalle werden im HV 9,9 ml einer 1,1molaren (10,9 mMol) ätherische Chlorwasserstofflösung mit 20 ml Äther aufkondensiert. Beim Erwärmen auf -30°C entwickelt sich Wasserstoff und ein farbloser Niederschlag fällt aus.

Der Niederschlag, der nur Lithium und Chlorid enthält, wird in einer geschlossenen Glasfritte rasch abfiltriert und bei -30°C vom Filtrat der Äther mit leicht flüchtigen Produkten abgezogen. Im Destillat ist weder Bor noch Cyanid nachzuweisen, d.h. in den Kristallen ist weder Lithiumboranat noch Lithium-cyanboranat vorhanden.

Auf den verbleibenden öligen Rückstand wurden anschliessend 12,13 mMol ($v = 584$ ml, $p = 383$ Torr, $t = 23^{\circ}\text{C}$) Trimethylamin mit 20 ml Äther aufkondensiert. Der hierbei gebildete Festkörper ist wieder unser bekanntes N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran (Mischschmelzpunkt 129°C). Im wässrigen Filtrat des Borazans wird noch vorhandenes Jodid quantitativ bestimmt.

Stoffbilanz:

1. Reaktionsschritt:

LiBH_4	eingesetzt	21,80 mMol
JCN	"	10,89 mMol
H_2	entwickelt	11,08 mMol ($v = 1301$ ml, $p = 159$ Torr, $t = 26^{\circ}\text{C}$)

2. Reaktionsschritt:

HCl aufkondens. 10,90 mMol
H₂ entwickelt 10,78 mMol ($v = 1301$ ml, $p = 154$ Torr, $t = 25^{\circ}\text{C}$)
LiCl abfiltriert 10,55 mMol (Verbr. n/10 AgNO₃ 21,1 ml für $\frac{1}{5}$ des Ges.)

3. Reaktionsschritt:

NMe₃ aufdest. 12,13 mMol
NMe₃ zurück 1,41 mMol (Verbr. n/10 HCl 14,1 ml)
NMe₃ verbraucht 10,72 mMol
LiJ in Lösung 10,95 mMol (Verbr. n/10 AgNO₃ 21,9 ml für $\frac{1}{5}$ des Ges.).

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Lithiumboranat und Jodcyan wird in stöchiometrischen Verhältnissen Wasserstoff, Lithiumjodid und Lithium-cyanboranat-boran LiBH₃CNBH₃ gebildet.

Versuch 57. Umsetzung von Lithiumboranat mit Jodcyan im Verhältnis 1 : 1 in Äther

In gleicher Weise wie in Versuch 53 werden zu 13,5 ml einer 0,79molaren (10,67 mMol) Lithiumboranat-Ätherlösung 1,6352 g (10,67 mMol) Jodcyan, in 30 ml Äther gelöst, zutropft.

Die Rotbraunfärbung bleibt nach Zugabe der halben Menge des eingesetzten Jodcyans bestehen. Gleichzeitig beobachtet man keine weitere Wasserstoffentwicklung.

Das Zutropfen wird unterbrochen und der bis jetzt entwickelte Wasserstoff abgetöplert. Nach Erwärmen des Gemisches auf -30°C wurde bei dieser Temperatur weiteres Jodcyan zutropft.

Die Färbung der Eintropfstelle verschwindet wieder und es bildet sich erneut Wasserstoff. Bei einer Zugabe von ca. 90% des eingesetzten Jodcyans bleibt die Rotfärbung abermals bestehen. Das nicht eingesetzte Jodcyan wird zurückbestimmt.

Nach Abtöplern des Wasserstoffs wird der Äther mit leicht flüchtigen Reaktionsprodukten bei -30°C abgezogen und die darin gelöste Blausäure bestimmt.

Auf den verbleibenden Rückstand, einem Gemisch aus Flüssigkeit und Festkörper, werden 8,23 mMol ($v = 584$ ml, $p = 260$ Torr, $t = 23^{\circ}\text{C}$) Trimethylamin mit 30 ml Äther aufkondensiert. Nach Abziehen von überschüssigem Amin mit dem Äther wird der Rückstand mit Wasser versetzt und vom Unlöslichen abfiltriert.

Der unlösliche Teil war N-Trimethyl-B-cyan-borazan-boran (Mischschmelzpunkt 129°C).

Im Filtrat kann Cyanid und Jodid nachgewiesen werden. Nach Abdestillieren des Cyanids als Cyanwasserstoff wird das Jodid wie üblich titriert.

Stoffbilanz:

1. Reaktionsschritt:

LiBH ₄	eingesetzt	10,67 mMol
JCN	zugetropt	5,34 mMol
H ₂	entwickelt	5,48 mMol (v = 650 ml, p = 156 Torr, t = 25°C)

2. Reaktionsschritt:

JCN	vorhanden	4,34 mMol
JCN	zurück	1,52 mMol (Verbr. n/10 Na ₂ S ₂ O ₃ 15,2 ml)
JCN	verbraucht	3,82 mMol
H ₂	entwickelt	1,98 mMol (v = 295 ml, p = 129 Torr, t = 25°C)
HCN	im Dest.	2,00 mMol (Verbr. n/10 AgNO ₃ 10,0 ml)
LiCN	im Rückst.	1,76 mMol (Verbr. n/10 AgNO ₃ 8,8 ml)
LiJ	im Rückst.	3,73 mMol (Verbr. n/10 AgNO ₃ 37,3 ml)

3. Reaktionsschritt:

NMe ₃	eingesetzt	8,25 mMol
NMe ₃	zurück	2,73 mMol (Verbr. n/10 HCl 27,3 ml)
NMe ₃	verbraucht	5,52 mMol

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Lithiumboranat und Jodcyan im Verhältnis 1 : 1 wird neben Wasserstoff und Lithiumjodid Boran-cyanboran in äquivalenter Menge gebildet. Der Reaktionsmechanismus ist offensichtlich anderer Art als bei der analogen Umsetzung mit Chlorcyan (Versuch 53), da im 2. Reaktionsschritt weniger Jodcyan verbraucht wird, Wasserstoff entsteht und Lithiumcyanid gebildet wird.

Versuch 58. Umsetzung von Lithiumboranat mit Dicyan bei -116°C

Zu 10 ml einer 0,98molaren Lithiumboranat-Lösung in Äther werden im HV 5,96 mMol (v = 584 ml, p = 187 Torr, t = 21°C) Dicyan hinzukondensiert und das Gemisch beim Schmelzpunkt des Äthers aufgetaut. Hierbei färbt sich das Reaktionsgemisch schwarz-braun. Im bei -70°C abdestillierten Äther befindet sich weder Blausäure noch Dicyan. Im zurückbleibenden, schwarzen Rückstand ist kein Cyanid mehr enthalten. Von einer weiteren Aufarbeitung wird daher abgesehen.

Ergebnis: Bei den angegebenen Reaktionsbedingungen wird Dicyan von Lithiumboranat zu undefinierten Produkten polymerisiert.

Versuch 59. Umsetzung von Lithiumboranat mit Dicyan bei -10°C

20 ml einer 0,98molaren, ätherischen Lithiumboranat-Lösung werden in einer Falle, die über einen Kühlfinger mit der HV-Apparatur verbunden ist, auf HV ausgepumpt und auf -10°C erwärmt. Dieser Teil der Apparatur wird durch Öffnen eines Hahns mit einem Gasraum verbunden, in dem sich 9,82 mMol ($v = 584 \text{ ml}$, $p = 310 \text{ Torr}$, $t = 22^{\circ}\text{C}$) Dicyan befinden.

Die Ätherlösung wird bei -10°C gerührt und der Kühlfinger auf -30°C gekühlt, so dass durch Rückfließen des Äthers das Dicyan in die Ätherlösung eingebracht wird. Sobald das Dicyan mit der Lithiumboranat-Lösung in Berührung kommt, färbt sich diese braun und es scheidet sich ein braunes Öl ab.

Nach 8stündiger Reaktionszeit wird der Gasraum langsam mit einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle verbunden. Da hierbei wieder HV erreicht wird - die Reaktionsfalle wird durch Schliessen eines Hahns vom Gasraum abgetrennt - ist bei der Reaktion kein Wasserstoff entstanden.

Nun wird die grösste Teil des Äthers bei -20°C in die genannte Falle destilliert. Der Falleninhalte enthält weder Cyanid noch Dicyan (keine Trübung bei Zugabe einer Silbernitratlösung weder im Neutralen noch im Alkalischen).

Der ölige Rückstand wird 3mal mit Äther ausgewaschen, in 40 ml THF gelöst und mit derselben Menge Äther wieder ausgefällt. In dem Waschäther wird nach Hydrolyse Cyanid und Bor bestimmt:

CN: Verbr. n/10 AgNO_3 2,5 ml entspr. 0,50 mMol

B : Verbr. n/10 NaOH 61,1 ml entspr. 6,11 mMol

Stoffbilanz:

LiBH_4 eingesetzt 19,6 mMol

LiBH_4 zurück 6,61 mMol

LiBH_4 verbraucht 12,99 mMol

$(\text{CN})_2$ eingesetzt 9,82 mMol

Umsetzungsverhältnis $\text{LiBH}_4 : (\text{CN})_2 = 2,00 : 1,51$.

Das Öl wird im HV bei 50°C getrocknet und erstarrt zu einer gelb-braunen Masse.

Zur Analyse wird das Produkt im HV mit Methanol-Schwefelsäure bei ZT zersetzt und alle flüchtigen Anteile nach Abtöplern des Wasserstoffs abdestilliert.

Beim Kochen des öligen Rückstands mit Methanol-Schwefelsäure kann abermals Borsäuremethylester abdestilliert werden. Der im Methanolysat enthaltene Stickstoff wird durch Kjeldahl-Aufschluss bestimmt.

Analysenwerte:

Einwaage: 0,8971 mg

Methanolyse bei ZT

H : v = 1301 ml, p = 152 Torr, t = 26°C, entspr. 10,79 mMol

B : Verbr. n/10 NaOH 37,0 ml, " 3,70 mMol

CN: " " AgNO₃ 18,6 ml, " 3,72 mMol

beim Kochen in Methanol (58°C)

B : Verbr. n/10 NaOH 38,5 ml, entspr. 3,85 mMol

N : Verbr. n/10 HCl 76,5 ml, entspr. 7,65 mMol

THF: aus der Differenz zur Einwaage 0,4401 g, entspr. 6,12 mMol.

Molverhältnis im Methanolysat bei ZT:

$$H : B : CN = 2,92 : 1,01 : 1,00,$$

d.h. Vorliegen von LiBH₃CN.

Gesamtmolverhältnis:

$$H : B_{De} : CN_{De} : B_R : N_R : THF = 2,92 : 1,00 : 1,01 : 1,04 : 2,06 : 1,65.$$

De = im Destillat

R = im Rückstand

Der Festkörper hat demnach eine Gesamtzusammensetzung von:

$$(LiB_{1,09}H_{2,98}CN_{1,00} + LiB_{1,04}(CNH_{1,43})_{2,06}) \cdot 1,65 \text{ THF.}$$

Ergebnis: Lithiumboranat und Dicyan setzen sich im Verhältnis 2 : 1,5 um. Es wird ein Gemisch von Lithiumcyanboranat und ein Borat erhalten, das reduzierte Cyangruppen enthält, über deren Struktur sich weiter keine Aussagen machen lassen.

E. Umsetzung von Borhalogenverbindungen mit Blausäure in Gegenwart von Triäthylamin

Versuch 60. Umsetzung von Dibutoxy-bor-chlorid mit Triäthylamin und Blausäure

Aus einem Vorratsgefäß werden 4,2 ml (30,82 mMol) Dibutoxyborchlorid unter einem getrockneten Luftstrom in die Reaktionsfalle einpipettiert und nach Zugabe von 40 ml Petroläther 4,3 ml (30,92 mMol) Triäthylamin in 20 ml Petroläther unter Rühren zugetropft. Hierbei fällt die 1 : 1 Anlagerungsverbindung

als voluminöser Niederschlag aus. Im HV werden zu der Mischung 0,866 g (33,7 mMol) Blausäure aus einer Wägeampulle hinzudestilliert und das Gemisch nach Erwärmen auf ZT 2 Stunden gerührt. Hierbei ballt sich der Niederschlag unter Bildung eines schmierigen Bodenkörpers zusammen. Nach Abdekandieren der Lösung vom Bodenkörper wird der Petroläther im HV abdestilliert. Es verbleibt ein farbloser, flüssiger Rückstand, in dem nur Bor nachgewiesen werden kann. Das wässrige Hydrolysat riecht nach Butanol. Auf Grund der quantitativen Analyse und des Siedepunkts (gef. 225°C, Vergleichsprobe 226°C) handelt es sich um Borsäure-butylester:

Einwaage: 0,6362 g Verbr. 28,8 ml n/10 NaOH zur Titration von Bor,
daraus ber. 0,6334 g für Borsäurebutylester
Gesamtauswaage: 3,4821 g, entspr. 15,13 mMol

Aus dem Bodenkörper wird in einer geschlossenen Glasfritte ein gelbliches Öl abgesaugt, der Rest mit THF aus dem farblosen Festkörper herausgelöst. Der Festkörper erweist sich auf Grund der Analyse als Triäthylammoniumchlorid.

Einwaage 0,2004 g Verbr. n/10 AgNO₃ 14,4 ml für Cl
entspr. 0,1982 g Triäthylammonium-chlorid
Gesamtauswaage 2,0634 g, entspr. 14,99 mMol.

Das klare Öl wird dreimal mit Äther gewaschen und im HV zur Entfernung letzter Lösungsmittelreste 4 Stunden bei Zimmertemperatur belassen.

Zur quantitativen Analyse wird das Öl mit 2n Natronlauge gekocht und das abdestillierende Triäthylamin in vorgelegter n/10 Salzsäure aufgefangen. Nach Ansäuern mit 2n Schwefelsäure wird das Cyanid als Blausäure in vorgelegte Natronlauge destilliert. Um alles Cyanid quantitativ zu erfassen, war 3stündiges Kochen erforderlich. Bor und Chlorid werden im Destillationsrückstand wie üblich bestimmt.

Analysenwerte:

Einwaage 0,3614 mg						
		Verbr. n/10 Lösg.	ml	mMol	mg	% gef. % ber.
NEt ₃	HCl		13,2	1,32	133,3	36,93 36,87
CN	AgNO ₃		13,4	2,68	96,7	19,00 18,95
B	NaOH		12,9	1,29	13,9	3,86 3,94
Cl	AgNO ₃		12,8	1,28	45,8	12,54 12,91
BuO				1,35 ⁺	98,7 ⁺	27,37 26,60

(+ aus der Differenz zur Einwaage berechnet)

Molverhältnis:

$$\text{NEt}_3 : \text{B} : \text{CN} : \text{BuO} : \text{Cl} = 1,02 : 1,00 : 2,08 : 1,05 : 0,99.$$

Ergebnis: Auf Grund der Stoffbilanz wie der Analyse bildet sich bei der Umsetzung von Dibutoxyborchlorid mit Trimethylamin und Blausäure nach $(\text{BuO})_2\text{BCl} + \text{NEt}_3 + \text{HCN} \longrightarrow \frac{1}{2} (\text{BuO})_3\text{B} + \frac{1}{2} \text{NEt}_3\text{HCl} + \frac{1}{2} \text{NEt}_3\text{H}[\text{BuOB}(\text{CN})_2\text{Cl}]$ Triäthylammonium-Butoxy-dicyan-chlor-borat.

Versuch 61. Untersuchung der Stabilität der 1 : 1-Anlagerungsverbindung von Dibutoxy-bor-chlorid und Triäthylamin

Zu 0,1935 g (1,02 mMol) Dibutoxyborchlorid in 10 ml Petroläther werden 0,1452 g (1,38 mMol) Triäthylamin hinzugefügt. Die ausfallende 1 : 1-Anlagerungsverbindung wird abzentrifugiert. Die vom Niederschlag abgegossene klare Lösung enthält kein Bor.

Ergebnis: Der 1 : 1-Anlagerungskomplex von Dibutoxyborchlorid und Triäthylamin zeigt bei ZT keine Disproportionierung in Borsäurebutylester und das Anlagerungsprodukt von Butoxybordichlorid und Triäthylamin.

Versuch 62. Umsetzung von Butoxy-bor-dichlorid mit Triäthylamin und Blausäure

Analog wie in Versuch 60 werden 1,5643 g (10,11 mMol) Butoxy-bor-dichlorid (frisch dargestellt) in 40 ml Petroläther mit 2,2371 g (22,13 mMol) Triäthylamin und 21,4 mMol ($v = 558 \text{ ml}$, $p = 664 \text{ Torr}$, $t = 18^\circ\text{C}$) Blausäure umgesetzt. Vom hierbei anfallenden schmierigen Bodenkörper werden alle flüchtigen Bestandteile bei -20°C im HV abdestilliert und Blausäure und Triäthylamin im Destillat quantitativ bestimmt. Der Bodenkörper wird durch Filtration in eine ölige und flüssige Phase getrennt. Der Festkörper wird mit THF ausgewaschen und als Triäthylammoniumchlorid identifiziert.

Stoffbilanz

BuBCl ₂	eingesetzt	10,11 mMol		
NEt ₃	verbraucht	20,30 mMol		
HCN	verbraucht	20,02 mMol		
NEt ₃ HCl	gebildet	10,10 mMol		
NEt ₃	zurück	2,17 mMol	Verbr. n/10 HCl	21,7 ml
HCN	zurück	1,38 mMol	Verbr. n/10 AgNO ₃	6,9 ml
NEt ₃ HCl	abfiltr.	10,10 mMol	Auswaage	1,3882 g.

Das Öl wird in THF gelöst und mit Petroläther wieder ausgefällt. Es ist unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Methanol, in Wasser erfolgt Zersetzung.

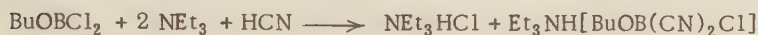
Nach Trocknen im HV wird das Öl wie in Versuch 60 beschrieben analysiert.

Analysenwerte:

Einwaage	0,3321 mg				
	Verbr. n/10 Lösg.	ml	mMol	% gef.	% ber.
NEt ₃	HCl	11,95	1,195	36,38	36,87
CN	AgNO ₃	11,9	2,38	18,63	18,96
B	NaOH	11,7	1,17	3,82	3,94
Cl	AgNO ₃	11,85	1,185	12,64	12,91.

Die Prozentberechnung bezieht sich auf einen Komplex
Et₃NH[BuOB(CN)₂Cl].

Ergebnis: Auf Grund der Stoffbilanz wie der Analyse wird bei der Umsetzung von Butoxy-bor-dichlorid mit Trimethylamin und Blausäure nach



neben Triäthylammoniumchlorid Triäthylammonium-butoxy-dicyan-chlor-borat gebildet.

Versuch 63. Umsetzung von Diphenyl-bor-chlorid mit Triäthylamin und Blausäure

Zu 2,1264 g (11,13 mMol) Diphenyl-bor-chlorid in 30 ml Petroläther werden 1,040 g (11,28 mMol) Trimethylamin dazukondensiert und nach Bildung des 1 : 1-Anlagerungsprodukts 18,86 mMol Blausäure (v = 584 ml, p = 519 Torr, t = 21°C) hinzudestilliert. Beim Erwärmen auf ZT unter Rühren bildet sich ein Öl und ein Festkörper. Nach 2stündiger Reaktionsdauer wird der Petroläther mit Blausäure im HV bei ZT abdestilliert und die Blausäure zurücktitriert.

Stoffbilanz:

HCN	eingesetzt	18,86 mMol
HCN	zurück	6,84 mMol (Verbr. n/10 AgNO ₃ 34,2 ml)
HCN	reagiert	12,02 mMol
Ph ₂ BCl	eingesetzt	11,28 mMol.

Es setzt sich demnach Diphenyl-bor-chlorid mit Blausäure im Molverhältnis 1 : 1 um.

Das zurückbleibende, aus einem Öl und einem Festkörper bestehende Gemisch wird mit Petroläther extrahiert. Der Extrakt verdampft im HV rückstandslos, Cyanid kann darin nicht nachgewiesen werden. Wird zu dem Reaktionsgemisch Benzol zugefügt, so löst sich das Benzol in dem Öl und ermöglicht durch die Volumenvermehrung das Abzentrifugieren des farblosen Niederschlags, der aus Triäthylammoniumchlorid besteht und nach Auswaschen mit THF zu 99,6% rein ist.

Einwaage: 0,1492 g Verbr. n/10 AgNO₃ 10,9 ml für Cl
ber. 0,1486 g

Gesamtauswaage: 0,8938 g, entspr. 6,55 mMol, das sind 53,7% des eingesetzten Chlorids.

Das nach Abziehen des Benzols im HV zurückbleibende gelbliche Öl scheidet bei längerem Stehen Triäthylammoniumchlorid aus.

Analyse:

Zur Bestimmung von Amin und Cyanid wird das Produkt erst alkalisch aufgeschlossen und das Amin abdestilliert, nach Ansäuern anschliessend das Cyanid als Blausäure, Bor und Chlorid werden in getrennten Proben nach Vertreiben des Cyanids als Blausäure bestimmt. Hierzu werden die Bor-phenyl-Bindungen durch Zugabe von Quecksilberchlorid gespalten und der dabei frei werdende Chlorwasserstoff mit Natronlauge titriert. Die Analysendaten sind in Tabelle XV zusammengefasst.

Tabelle XV

	Einwaage	Verbr. n/10 Lösg.	ml	mMol
1. NEt ₃	0,3646 g	HCl	8,7	0,87
2. CN	0,3646 g	AgNO ₃	6,4	1,28
3. Ph	0,1340 g	NaOH	9,1	0,91
4. B	-	-	-	0,46
5. Cl	0,1207 g	AgNO ₃	2,9	0,29

Werden die mMol-Werte der Reihe 3, 4 und 5 auf die Einwaage von 1 und 2 bezogen, so ergeben sich folgende Werte:

	NEt ₃	CN	Ph	B	Cl
mMol	0,87	1,28	2,48	1,24	0,87

Es berechnet sich ein Molverhältnis von

$$\text{NEt}_3 : \text{CN} : \text{Ph} : \text{B} : \text{Cl} = 1,00 : 1,47 : 2,85 : 1,84 : 1,00.$$

Auf Grund des Molverhältnisses handelt es sich bei dem Öl offensichtlich um ein Gemisch von Triäthylammonium-diphenyl-cyan-chlor-borat und Diphenylbor-cyanid.

Ergebnis: Diphenyl-bor-chlorid reagiert mit Blausäure und Triäthylamin unter Bildung des Komplexes Triäthylammonium-diphenyl-cyan-chlor-borat $\text{NEt}_3\text{H}[\text{Ph}_2\text{B}(\text{CN})\text{Cl}]$, der zu 54% zerfällt unter Bildung von Triäthylammoniumchlorid und Diphenyl-bor-cyanid.

Versuch 64. Umsetzung von Phenyl-bor-dichlorid mit Triäthylamin und Blausäure

Zu 2,0701 g (13,20 mMol) Phenyl-bor-dichlorid in 40 ml Petroläther werden 5,044 g (36,28 mMol) Triäthylamin dazukondensiert und nach Bildung des 1 : 1 - Additionsprodukts 0,7420 g (28,52 mMol) Blausäure aus einer Wägefalle hinzudestilliert. Beim Erwärmen unter Rühren auf ZT färbt sich das Reaktionsgemisch über blau, grün nach braun und es bildet sich ein braunes Öl neben einem farblosen Niederschlag. Im Petrolätherdestillat befinden sich noch 1,65 mMol (Verbr. n/10 AgNO₃ 7,8 mMol) Blausäure.

Das Öl wird zur Trennung vom Triäthylammoniumchlorid in THF gelöst und nach Filtration mit Petroläther wieder ausgefällt.

Stoffbilanz:

PhBCl ₂	eingesetzt	13,20 mMol
HCN	verbraucht	16,90 mMol
NEt ₃ HCl	abfiltriert	14,20 mMol

Da pro Mol Phenyl-bor-dichlorid 2 Mol Blausäure verbraucht werden und 1 Mol Triäthylammoniumchlorid entsteht, wird bei der Umsetzung als weiteres Reaktionsprodukt wahrscheinlich Triäthylammonium-phenyl-dicyan-chlor-borat NR₃H[PhB(CN)₂Cl] in Form des braunen Öls gebildet.

Das Öl löst sich in THF und Methanol, nicht in anderen üblichen organischen Lösungsmitteln, in Wasser erst beim Kochen. Bei längerem Stehen scheidet sich weiteres Triäthylammoniumchlorid ab, wobei die Flüssigkeit zusehends dunkler wird.

Analyse:

Durchführung wie in Versuch 60

Einwaage: 0,3966 g

	Verbr. n/10 Lösg.	ml	mMol	gef. %	ber. %
NEt ₃	HCl	16,7	1,67	42,55	36,40
CN	AgNO ₃	10,1	2,02	13,24	18,74
N	-	-	-	13,03	15,12
B	NaOH	13,5	1,35	3,68	3,91
Cl	AgNO ₃	13,6	1,36	11,96	12,78

Die Prozentberechnung bezieht sich auf den Komplex NEt₃H[PhB(CN)₂Cl].

Es fällt auf, dass die gefundenen Prozentwerte für Triäthylamin zu hoch und für Cyanid zu niedrig liegen. Offensichtlich hydrolysiert ein Teil des Cyanids

zu Ammoniak, das dann mit dem Triäthylamin bestimmt wird. Da auch der Gesamtstickstoffwert zu niedrig liegt, wird offensichtlich bei der Hydrolyse mit 2n Schwefelsäure der Komplex unvollständig aufgeschlossen.

Bei einer zweiten Analyse wurde daher zur Erfassung des Gesamtstickstoffs das Cyanid mit halbkonzentrierter Schwefelsäure abdestilliert und im Rückstand der Reststickstoff durch Kjeldahl-Auflösung bestimmt.

Einwaage: 0,2880 g

	Verbr. n/10 Lösg.	ml	mMol	gef. %	ber. %
CN	AgNO ₃	7,1	1,42	-	-
N _K	HCl	16,0	1,60	-	-
N _{SA}	-	-	3,02	14,6	15,12

Ergebnis: Phenyl-bor-dichlorid bildet mit Triäthylamin und Blausäure neben Triäthylammonium-chlorid Triäthylammonium-phenyl-dicyan-chlor-borat $\text{NEt}_3\text{H}[\text{PhB}(\text{CN})_2\text{Cl}]$. In diesem Komplex ist nur mehr ein Teil des Cyanids als solches erfassbar.

Versuch 65. Umsetzung von Dipropyl-bor-chlorid mit Triäthylamin und Blausäure

Aus einem Vorratsgefäß werden 3,214 g (24,28 mMol) Dipropyl-bor-chlorid unter Stickstoffatmosphäre in ein Reaktionsgefäß einpipettiert und mit 40 ml Petroläther gelöst. Nach Anschliessen an das HV werden 2,475 g (24,51 mMol) Triäthylamin dazukondensiert. Nach Bildung der 1 : 1-Anlagerungsverbindung, die als sich kaum absetzender, farbloser Niederschlag ausfällt, werden 0,78 g (29,55 mMol) Blausäure dazukondensiert. Beim Erwärmen auf -20°C unter Rühren ballt sich der ursprünglich voluminöse Niederschlag zusammen. Die Petrolätherlösung färbt sich schwach gelb. Der farblose Festkörper wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und nach Trocknen im HV ausgewogen und analysiert.

Analyse des Festkörpers:

Einwaage: 0,1468 mg Verbr. n/10 AgNO₃ 10,6 ml
 entspr. 0,1455 mg Triäthylammonium-chlorid.
 Gesamtauswaage: 3,2571 mg, entspr. 23,70 mMol, das sind 97,6% des eingesetzten Chlorids.

Vom Filtrat wird im HV das Lösungsmittel abgezogen. Es bleibt ein nicht flüchtiges, schwach gelb gefärbtes Öl zurück. Auf Grund der Molzahl des ausgefallenen Triäthylammonium-chlorids sollte es sich um ein Dipropyl-borcyanid handeln.

Analyse des Öls:

Ein Teil des Cyanids wird durch Kochen des Öls mit 2n Schwefelsäure als Blausäure abdestilliert und wie üblich titriert. Im Destillationsrückstand wird der Rest an Cyanid durch Kjeldahl-Aufschluss als Ammoniak bestimmt. Zur Analyse des Bors wird das Öl mit alkalischem Wasserstoffperoxyd 1 Stunde am Rückfluss gekocht und das Bor wie üblich bestimmt.

Die Analysenwerte sind in Tabelle XVI zusammengefasst.

Tabelle XVI

	Einwaage	Verbr. n/10 Lösung	ml	mMol	gef. %	ber. %
CN _{HCN}	0,3745 g	AgNO ₃	7,6	1,52		
CN _K	"	HCl	14,8	1,48		
CN _{Sa}	-	-	-	3,00	20,81	21,18
B	0,2438 g	NaOH	19,4	1,94	8,62	8,81

CN_{HCN} wird als Blausäure bestimmt, CN_K durch Kjeldahl-Aufschluss. Die Prozentberechnung gilt für Dipropyl-borcyanid.

Dipropyl-bor-cyanid ist löslich in organischen Lösungsmitteln, jedoch nicht in Wasser. Es lässt sich im HV bei Temperaturen bis zu 100°C nicht destillieren.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol:

Einwaage Benzol: 20,1 g

Einwaage: 0,3211 g 0,3412 g

Gefphtsern.: 0,025°C 0,024°C

MG: 3248 3598, ber. f. Pr₂BCN 126,0

Gemäss der Molekulargewichtsbestimmung liegt Dipropyl-bor-cyanid in Aggregationszahlen zwischen 25 und 30 vor.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Dipropyl-bor-chlorid mit Triäthylamin und Blausäure wird neben Triäthylammonium-chlorid quantitativ Dipropyl-bor-cyanid Pr₂BCN als polymere Verbindung gebildet.

Versuch 66. Umsetzung von Butyl-bor-dichlorid mit Triäthylamin und Blausäure

In analoger Weise wie in Versuch 65 werden 1,5935 g (11,47 mMol) Butyl-bordichlorid mit 3,46 ml (25,03 mMol) Triäthylamin und 0,7158 g (26,50 mMol) Blausäure umgesetzt. Es bildet sich bei ZT ein schmieriger Bodenkörper.

Aus diesem lässt sich nach Abdestillieren der überschüssigen Blausäure mit Petrol-äther durch THF ein Öl herauslösen.

Triäthylammonium-chlorid lässt sich als farbloser Festkörper abfiltrieren.

Stoffbilanz:

HCN	eingesetzt	26,50 mMol	
"	zurück	2,86 mMol	(Verbr. n/10 AgNO ₃ 13,9 ml)
"	verbraucht	23,74 mMol	
NEt ₃ HCl	gebildet	12,37 mMol	(Auswaage 1,6873 g)
BuBCl ₂	eingesetzt	11,47 mMol	

Auf Grund der Stoffbilanz wird bei der Umsetzung Triäthylammonium-butyl-dicyan-chlor-borat NEt₃H[BuB(CN)₂Cl] als unlösliches Öl gebildet. Das Öl wird nach Umfällen mit THF-Petroläther und nach Trocknen im HV analysiert. Nach alkalischem Abdestillieren des Amins wird Bor im Rückstand nach Kochen mit Wasserstoffperoxyd unter Rückfluss wie üblich titriert. In dieser Lösung wird auch Chlorid bestimmt.

Das Cyanid lässt sich nur teilweise als Blausäure abdestillieren. Der Rest wird durch Kjeldahl-Aufschluss als Ammoniak erfasst.

Analysenwerte:

Einwaage: 0,7245 g

		Verbr. n/10 Lösung	ml	mMol	gef. %	ber. %
NEt ₃	HCl		27,9	2,79	38,68	39,48
B	NaOH		26,8	2,68	4,00	4,24
Cl	AgNO ₃		27,9	2,79	13,58	13,83

Einwaage: 0,4605 g

CN	AgNO ₃	7,03	1,46	-	-
N _K	HCl	35,2	3,52	-	-
Sa N	-	-	4,98	15,11	16,36

Ergebnis: Auf Grund des Umsetzungsverhältnisses von Butyl-bor-chlorid, Tri-äthylamin und Blausäure bildet sich bei der Reaktion der Partner neben Triäthyl-ammonium-chlorid Triäthylammonium-butyl-dicyan-chlor-borat als Petroläther-unlösliches Öl. In diesem Komplex ist nur noch ein Teil der Cyangruppen als Blau-säure hydrolysierbar.

F. Umsetzung von Borhalogeniden mit Trimethylsilyl-cyanid

Versuch 67. Umsetzung von Bor-trichlorid mit Trimethylsilyl-cyanid in Trimethylsilyl-chlorid als Lösungsmittel

In eine Reaktionsfalle werden 6,2790 g (63,42 mMol) Trimethylsilyl-cyanid eingewogen und 30 ml Trimethylsilyl-chlorid hinzugefügt. Nach Aufdestillieren von 1,7396 g (14,86 mMol) Bortrichlorid im HV aus einer Wägeampulle wird das Gemisch auf -55°C unter Rühren erwärmt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet.

Das Reaktionsgefäß wird unter Stickstoffatmosphäre vom HV abgenommen und ein Teil des Gemisches in einer Tieftemperaturfritte bei -40°C filtriert. Der Filtrationsrückstand enthält nach Waschen mit Petroläther Cyanid, Bor und Chlorid. Zur Analyse wird eine Probe des Rückstands nach Trocknen im HV bei -30°C rasch eingewogen und mit Wasser hydrolysiert. Cyanid, Bor und Chlorid werden wie üblich bestimmt.

Analyse des Festkörpers:

Einwaage: 0,1386 g

	Verbr. n/10 Lösung	ml	mMol	gef. %	ber. %
B	NaOH	6,5	0,65	5,03	5,01
CN	AgNO ₃	3,25	0,65	12,18	12,02
Cl	AgNO ₃	18,9	1,89	48,34	49,18

Molverhältnis: B : CN : Cl = 1,00 : 1,00 : 2,92

Bei dem Festkörper handelt es sich demnach auf Grund der Analyse um ein Anlagerungsprodukt von Bortrichlorid an Trimethylsilyl-cyanid $\text{Me}_3\text{SiCNBCl}_3$.

Die Anlagerungsverbindung ist eine farblose, feste Substanz, die sich in Äther und Benzol löst. Sie ist unlöslich in Petroläther. In Methanol und Wasser erfolgt Zersetzung. Bei ZT färbt sich die Verbindung langsam gelb und ist nach 12 h zu einer schwarzen Masse erstarrt, aus der sich Trimethylsilyl-chlorid abdestillieren lässt.

Wird die Anlagerungsverbindung mit weiterem Trimethylsilyl-cyanid auf -20°C erwärmt, so färbt sich das Reaktionsgemisch über gelb schwarz-braun. Bei Abziehen der flüchtigen Reaktionsprodukte bei 0°C bleibt ein krustiger Festkörper zurück, der Bor und Stickstoff, jedoch keine freien Cyanidgruppen enthält (negative Berlinerblau-Probe).

Analyse des schwarzen Rückstands:

Bor wird nach Kochen mit Wasserstoffperoxyd der Hydrolyselösung bestimmt, der Stickstoff durch Kjeldahl-Aufschluss.

	Einwaage n / 10 Lösung		ml	mMol	gef. %	ber. % ⁺⁾
B	0,1345 g	NaOH	13,9	1,39	11,17	12,18
N	0,1243 g	HCl	40,2	4,02	45,25	47,28

Molverhältnis: B : N = 1,00 : 3,16.

⁺⁾ ber. für B(CN)₃

Ergebnis: Bortrichlorid reagiert mit Trimethylsilyl-cyanid unter Bildung des Anlagerungsprodukts Me₃SiCNBCl₃, das mit weiterem Silylcyanid unter Austausch der CN-Gruppen gegen Chlorid unter Bildung einer polymeren Borcyan-Verbindung weiterreagiert. In letzterer sind jedoch keine freien Cyanid-Gruppen mehr vorhanden.

Versuch 68. Umsetzung von Bor-trichlorid mit Trimethylsilyl-cyanid in Petrol-äther

Zu einer Lösung von 2,0481 g (20,58 mMol) Trimethylsilyl-cyanid in 40 ml Petroläther werden im HV 0,7102 g (6,06 mMol) Bortrichlorid aus einer Wägem-pulle hinzukondensiert und das Gemisch auf -30°C erwärmt, wobei sich ein schwarzer Festkörper bildet. Mit dem Petroläther werden alle flüchtigen Reak-tionsprodukte bei 0°C im HV abdestilliert, und im Destillat Chlorid und Cyanid quantitativ bestimmt. Bor ist darin nicht vorhanden.

Stoffbilanz:

Me ₃ SiCN	eingesetzt	20,58 mMol	
CN	zurück	1,80 mMol	(Verbr. n/10 AgNO ₃ 9,0 ml)
Me ₃ SiCN	reagiert	18,78 mMol	
Cl	im Destillat	17,85 mMol	(Verbr. n/10 AgNO ₃ 35,7 ml f. 1/5 des Gesamten)
Cl	als BCl ₃ einges.	18,18 mMol	

Das entstandene schwarze Produkt ist unlöslich in den üblichen organischen Lö-sungsmitteln, in Wasser und Methanol löst es sich zu einer braun-schwarzen Lö-sung. In der Lösung kann weder Cyanid noch Amin nachgewiesen werden. Das Reaktionsprodukt zeigt beim Erhitzen auf 100°C im HV keine Veränderung.

Ergebnis: Bortrichlorid reagiert quantitativ mit Trimethylsilyl-cyanid unter Aus-tausch von Chlorid gegen Cyanid. Das erhaltene Reaktionsprodukt ist ein schwarzer Festkörper, der keine Cyanideigenschaften zeigt.

Versuch 69. Umsetzung von N-Trimethyl-B-trichlor-borazan Me_3NBCl_3 mit Trimethylsilyl-cyanid

In einem kleinen Kölbchen, das mit einer Destillationsbrücke verbunden ist, werden 1,8436 g (10,34 mMol) N-Trimethyl-B-trichlor-borazan mit 6,48 g (64,21 mMol) Trimethylsilyl-cyanid auf 100°C erhitzt. Bei 80°C löst sich das Borazan auf. Trimethylsilyl-chlorid (Kp. 56°C) kann nicht abdestilliert werden. Auch nach 10stündigem Rückflusskochen kann vom Trimethylsilyl-cyanid kein Trimethylsilyl-chlorid abfraktioniert werden. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches fällt N-Trimethyl-B-trichlor-borazan in gut ausgebildeten Nadeln aus. Eine Veränderung des Schmelzpunkts (244°C) wird nicht beobachtet.

Ergebnis: Trimethyl-trichlor-borazan setzt sich nicht mit Trimethylsilyl-cyanid um. Das Chlorborazan lässt sich in letzterem umkristallisieren.

Versuch 70. Umsetzung von Dibutoxy-bor-chlorid mit Trimethylsilyl-cyanid

Zu 2,0832 g (10,82 mMol) Dibutoxyborchlorid in 30 ml Petroläther werden 1,734 g (17,18 mMol) Trimethylsilyl-cyanid in 30 ml Petroläther bei -20°C unter Rühren zugetropft. Es scheidet sich ein gelbes, langsam braun werdendes Öl ab. Nach beendetem Zutropfen werden flüchtige Reaktionsprodukte im HV bei 0°C abdestilliert und im Destillat Chlorid bestimmt.

Chlorid: Verbr. n/10 AgNO_3 18,8 ml f. $\frac{1}{5}$ d. Ges., entspr. 9,40 mMol.

Der Rückstand wird mit Petroläther ausgewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert. Es bleibt ein farbloses Öl zurück, das auf Grund der Analyse und des Siedepunkts (225°C , Vergleichsprobe 226°C) als Borsäure-butylester identifiziert wird.

Analyse des Borsäurebutylesters:

Einwaage	0,2830 g Verbr. NaOH	12,2 ml, entspr. 1,22 mMol
Einwaage ber.	0,2810 g	
Gesamtauswaage	1,2391 g, entspr. 5,38 mMol.	

Der gesamte harzige, braune Rückstand der Petrolätherextraktion wird der Analyse unterworfen. Nach saurem Abdestillieren der Blausäure wird Bor als Borsäuremethylester abdestilliert und der Rückstand einem Kjeldahl-Aufschluss unterworfen.

Analyse des Rückstands:

	Verbr. n/10 Lösung	ml	mMol
B	NaOH	53,4	5,34
CN	AgNO_3	14,3	2,86
N_K	HCl	67,9	6,79
Sa N			9,65

Molverhältnis: B : N = 1,00 : 1,81.

Stoffbilanz:

$(\text{BuO})_2\text{BCl}$	inges.	10,82 mMol
$(\text{BuO})_3\text{B}$	gebild.	5,38 mMol
$(\text{BuO})\text{B}(\text{CN})_2$	gebild.	5,34 mMol
Me_3SiCl	gebild.	9,45 mMol
Sa N im	Rückst.	9,65 mMol.

Ergebnis: Dibutoxy-bor-chlorid reagiert mit Trimethylsilyl-cyanid unter Austausch des Chlorids gegen Cyanid. Die hierbei gebildete Verbindung Dibutoxy-bor-cyanid $(\text{BuO})_2\text{BCN}$ disproportioniert in Borsäurebutylester und Butyl-bor-dicyanid, das seinerseits zu einer harzigen Masse polymerisiert, in der nur noch 28,8% des einges. Cyanids als Blausäure abhydrolisiert.

Zusammenfassung

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Darstellung und Untersuchung von Borcyan-Verbindungen allgemeiner Art, besonders im Hinblick auf die Darstellung eines Bor-tricyanids $B(CN)_3$. Als Wege hierzu boten sich an: Die Umsetzung von Borwasserstoffen mit Nichtmetallcyaniden, insbesondere Blausäure, Halogencyanen und Dicyan, die Substitution von Halogen in Borhalogeniden durch Cyanid mittels Blausäure in Gegenwart halogenwasserstoff-bindender Amine und die Umsetzung von Borhalogen-Verbindungen mit Cyanierungsmitteln wie Trimethylsilylcyanid.

I. Umsetzung von Borwasserstoffen mit Cyanverbindungen

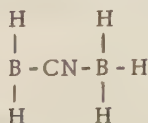
Während bei der Umsetzung von Lithiumboranat mit Blausäure bei ZT nach G. WITTIG ein Wasserstoffatom des Lithiumboranats glatt durch Cyanid ersetzt werden kann und keine Hydrierung der C-N-Dreifachbindung stattfindet, reagiert Diboran mit Blausäure bei ZT sowohl unter Substitution von Hydridwasserstoff durch Cyanid wie unter Reduktion der Cyangruppe. Es werden dabei polymere Verbindungen der Zusammensetzung $[B(CN)(H_3CN)]_x$ erhalten.

Die Umsetzung von Diboran mit Blausäure in THF bei $-20^\circ C$ liefert ein Boran-cyanboran BH_2CNBH_3 :

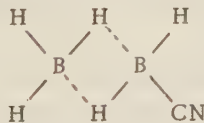


Es gelingt also der Austausch eines Hydridwasserstoffs durch eine Cyangruppe. Der Cyanidstickstoff weist einen stark nukleophilen Charakter auf, so dass ein Boran-Molekül BH_3 an das gebildete Cyanboran-Molekül BH_2CN gebunden wird. An die Elektronenlücke des anderen Boranrestes lassen sich Elektronendonormoleküle wie Äther, THF und Amine anlagern.

Von den 2 möglichen Strukturen des Boran-cyanborans



I



II

wird das Vorliegen Struktur I durch Bildung des Trimethylamin-Addukts bewiesen, da pro Grammatom Bor 0,5 Mol Amin verbraucht werden und kein N-Trimethylborazan Me_3NBH_3 entsteht, wie dies bei Struktur II zu erwarten wäre.

Die Cyanborazan-borane $R_3N \cdot BH_2CNBH_3$ sind je nach Natur des Aminrestes NR_3 bei ZT feste oder flüssige Verbindungen und im Gegensatz zu den Äther- bzw. THF-Addukten thermisch stabil und weitgehend hydrolyse-resistent. Untersucht wurden das Trimethyl- (Fp. $129^\circ C$), das tert.-Butyl- (Flüssigkeit bei ZT) und das Phenyl- (Fp. $157^\circ C$) Cyanborazan-boran.

Die Umsetzung von Diboran mit Halogencyanen verläuft nach der allgemeinen Gleichung



unter Bildung von Boran-cyanboran BH_2CNBH_3 und eines Halogenborans BH_2X neben Wasserstoff. In Abhängigkeit von der Polarisierung des Halogencyans ist diese Reaktion von einer Nebenreaktion begleitet, bei der die Cyangruppe einer Reduktion unterliegt, und zwar beim Jodcyan zu 0%, beim Bromcyan zu 30% und beim Chlorcyan zu 50%. Die nach obiger Gleichung entstehenden, thermisch instabilen Reaktionsprodukte können in Form stabiler Aminaddukte isoliert werden. Der Mechanismus der Reaktion von Diboran mit den Halogencyanen und seine Abhängigkeit von der Polarisierung der Halogenocyane wird diskutiert.

Das Auftreten des Monojodborans BH_2J gemäss obiger Gleichung beim Umsatz von Diboran mit Jodcyan machte eine Untersuchung von dessen Eigenschaften notwendig. Monojodboran bildet sich aus Diboran und Jod in polaren Lösungsmitteln und kann als bei $-40^\circ C$ unlösliche Ätheratverbindung vom Lösungsmittel abfiltriert werden. Wegen der bei Temperaturen über $-20^\circ C$ auftretenden Ätherspaltung ist es nur unterhalb dieser Temperatur beständig. Im Gegensatz zu den anderen Halogenboran-Ätheraten reagiert Monojodboran-Ätherat nicht mit Aminen unter Borazan- bzw. Borazylammoniumsalz-Bildung.

Die Umsetzung von Diboran mit Dicyan führt zu einem polymeren Äthylendis-imidoboran. Es werden alle Cyangruppen des Dicyans zu Aminstickstoff, d.h. zu Äthylendiamin reduziert. Bei der Methanolyse des Reaktionsprodukts wird neben Wasserstoff das Anlagerungsprodukt von 2 Borsäuremethylestern an ein Äthylendiamin als im HV sublimierbare, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt $78^\circ C$ gebildet.

Wie Cyanboran BH_2CN sofort ein Boranmolekül BH_3 anlagert, so reagiert Lithium-cyanboranat $LiBH_3CN$ mit Diboran unter Bildung von Lithium-cyanboranat-boran $LiBH_3CNBH_3$. Diese feste, farblose Verbindung gibt bei Temperaturen über $80^\circ C$ in Umkehrung der Bildungsreaktion langsam Diboran ab. Bei der Methanolyse entsteht Borsäuremethylester neben Wasserstoff und Lithium-cyanboranat, das vom Methanol nicht angegriffen wird. Mit Chlorwasserstoff lässt sich aus Lithium-boran-cyanboranat der Grundkörper Boran-cyanboran

BH₂CNBH₃ freisetzen. Auch Lithium-cyanboranat bildet mit Chlorwasserstoff Boran-cyanboran. Das dem Lithium-cyanboranat zugrunde liegende Cyanboran BH₂CN lässt sich bei dem genannten Umsatz nicht gewinnen, die Reaktion weicht vielmehr aus nach



Der Reaktionsmechanismus dieser Umsetzung wird diskutiert im Zusammenhang mit den Umsetzungen von Lithiumboranat mit Halogencyanen, die nach der allgemeinen Gleichung



verlaufen und in ihren Reaktionsprodukten der obigen Umsetzung gleich sind.

Bei einem Umsetzungsverhältnis von Lithiumboranat : Halogencyan = 2 : 1 wird nach



neben Lithiumhalogenid und Wasserstoff Lithium-boran-cyanboranat gebildet, das bei einem Ansatzverhältnis von Lithiumboranat : Halogencyan = 1 : 1 mit überschüssigem Halogencyan nach



weiterreagiert.

Bei einem Ansatzverhältnis von Lithiumboranat : Halogencyan = 1 : < 2 werden undefinierte schwarzbraune Produkte erhalten, wobei der grösste Teil der Cyangruppen hydriert und polymerisiert wird.

Bei der Umsetzung von Lithiumboranat mit Halogencyanen reagiert Jodcyan nach einem anderen Mechanismus als Chlor- und Bromcyan. Bezogen auf das Halogencyan ist die Ausbeute an Boran-cyanboran grösser beim Jodcyan als bei den anderen Halogencyanen.

Dicyan setzt sich mit Lithiumboranat unter Bildung von Lithium-cyanboranat und eines reduzierte Cyangruppen enthaltenden Körpers in stöchiometrischen Verhältnissen um. Beide Verbindungen können nicht voneinander getrennt werden.

II. Umsetzung von Borchloriden mit Blausäure in Gegenwart von Triäthylamin

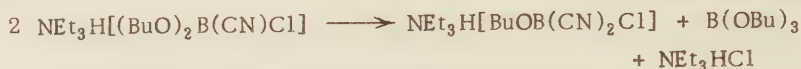
Bei der Umsetzung der Anlagerungsprodukte von Borchloriden und Triäthylamin mit Blausäure werden grösstenteils ölige Boratkomplexe nach



gebildet.

Die Boratkomplexe des Typs I zerfallen in verschiedener Weise:

1. Ist R ein Butoxyrest, so disproportioniert der Komplex I in einen Komplex des Typs II und Borsäurebutylester:



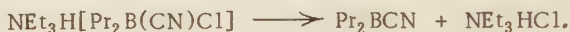
2. Ist R ein Phenylrest, so erfolgt 50proz. Zerfall nach:



wobei das Diphenyl-bor-cyanid auch komplex gebunden vorliegen kann:



3. Ist R ein Propylrest, so zerfällt der Komplex vollständig nach



Das Dipropylborcyanid kann als freies, öliges Cyanid gewonnen werden. Es ist in organischen Lösungsmitteln löslich, weist einen Polymerisationsgrad von ca. 25 Einheiten auf und ist nicht destillabel. Nur 50% des Cyanids sind hydrolytisch als Blausäure abzuspalten.

Die Dicyan-borant-Komplexe II sind eine Zeit lang stabil und zerfallen unter Verharzung des gebildeten Cyanids nach:



III. Umsetzung von Borchloriden mit Trimethylsilyl-cyanid

Die Umsetzung von Bortrichlorid mit Trimethylsilyl-cyanid verläuft über das Additionsprodukt $\text{Me}_3\text{SiCNBCl}_3$, das sich bei ZT zersetzt. Die Umsetzung des Additionsprodukts mit weiterem Trimethylsilyl-cyanid führt zu einem quantitativen Austausch des Halogenids gegen Cyanid:



Das hierbei erhaltene "Borcyanid" $\text{B}(\text{CN})_3$ ist ein schwarzes, nicht flüchtiges, polymeres Produkt, in dem sich keine Cyangruppen als Blausäure hydrolytisch abspalten lassen. Es weist keinerlei Ähnlichkeit mit den Bortrihalogeniden BX_3 auf.

Die Umsetzung von Dibutoxy-bor-chlorid mit Trimethylsilyl-cyanid führt zu einem Butoxy-bor-dicyanid neben Borsäure-butylester. Das Butoxy-bor-dicyanid ist eine schwarzbraune, harzige Masse, in der nur noch ein Teil der Cyangruppen als solche vorliegen.

Allgemein lässt sich damit sagen, dass der Cyanidcharakter der am Bor gebundenen Cyangruppe nur dann erhalten bleibt, wenn die Elektronenlücke des Bors durch Komplexbildung abgesättigt ist. In allen anderen Fällen tritt eine weitgehende Veränderung der Elektronenstruktur der Cyangruppe infolge der Elektronenlücke auf, so dass in diesem Fall nicht mehr von Cyanverbindungen im Sinne von Bor-pseudohalogeniden gesprochen werden kann und ein Bor-tri-cyanid im Sinne eines Bor-trihalogenids nicht existenzfähig ist.

Literaturverzeichnis

1. M. Lappert, Chem.Revs. 56 961 (1956).
2. H. Michaud, Dissertation München 1954.
3. G. Forbes u. H. Anderson, Am.Chem.Soc. 62 761 (1940).
4. E. Pohland, Z.ang. u. allg.Chem. 201 282 (1931).
5. M. Chaigneau u. P. Lebeau, Compt.Rend. 239 1220 (1954).
6. U. Kerscher, Diplomarbeit München 1959.
7. H. Bille, Dissertation Tübingen 1952.
8. G. Wittig u. H. Bille, Ann. 573 195 (1951).
9. H. Cook et al., J.Chem.Soc. 1949 2931.
10. R. Booth u. C. Kraus, J.Am.Chem.Soc. 74 1415 (1952).
I. Brown, J.Am.Chem.Soc. 74 1219 (1952).
11. T. Bither, J.Am.Chem.Soc. 80 4151 (1958).
12. E. Wiberg, F.I.A.T. Review 1949 Inorg.Chem., Part 1, 129.
13. A. Stock u. E. Pohland, Ber. 59 2210 (1926).
14. Gmelin, Handb. d. anorg. Chem. 13 113 (1954).
15. M. Martin, Dissertation München 1959.
16. H. Nöth, Dissertation München 1954.
17. A. Burg u. R. Wagner, J.Am.Chem.Soc. 75 3872 (1953).
18. I. Elliot, J.Am.Chem.Soc. 74 5211 (1952).
19. I. Zwartsenberg, Rec. trav. chim. 61 877 (1942).
20. F. Faierbrothers, J.Chem.Soc. 1950 180.
21. R. Haszeldine, J.Chem.Soc. 1954 4145.
22. L. Audrith u. E. Bir, J.Am.Chem.Soc. 55 668 (1933).
23. H. Gillman, Trans. Faraday 29 1132 (1933).
24. S. Clear u. H. Streight, Trans. Roy. Soc. Canada 22 323 (1928).
25. I. Sampey, J.Am.Chem.Soc. 49 2849 (1927).
26. A. Gutmann, Ber. 42 3632 (1909).
27. T. Kikridai, Bull. soc. chim. France 1951 799.
28. A. Wolf, J.Chem.Soc. 1954 252.
29. V. Grignard, Compt.Rend. 152 388 (1911).
154 361 (1912).
155 44 (1913).
An. chem. Phys. 4 28 (1915).
12 304 (1919).
30. I. Nef, Ann. 287 316 (1895).
31. H. C. Brown, Inorg. a. Nucl. Chem. 9 51 (1959).
32. A. Stock u. E. Pohland Ber. 59 2223 (1926).
33. A. Burg u. H. Schlesinger Am.Chem.Soc. 55 4020 (1933).
34. H. Nöth u. H. Beyer Ber., im Druck.

35. Th. Moeller, Inorg.Chem., Wiley 1952.
36. H. Schlesinger u. A. Burg, Chem.Rev. 31 4121 (1942).
37. B. Martin, Chem.Rev. (1944) 43 461.
38. T. Brotherton u. I. Lymn, Chem.Rev. 59 841 (1959).
39. Gmelin, Handb. d. anorg.Chem. 13 113 (1954).
40. W. Gerrard u. M. Lappert u. C. Pearce, J.Chem.Soc. 1957 381.
41. S. Venkataramaraj u. E. Gould, J.Am.Chem.Soc. 74 2948 (1952).
42. Th. Renner, Ang.Chem. 69 478 (1957).
43. A. Schmidpeter, Dissertation München.
44. E. Wiberg u. W. Sütterlin, Z.anorg.u.allgem.Chem. 222 92 (1935).
45. W. Gerrard u. M. Lappert, J.Chem.Soc. 1951 2545.
46. E. Evers et al., J.Am.Chem.Soc. 81 5106 (1959).
47. E. Evers et al., J.Am.Chem.Soc. 81 4493 (1959).

Lebenslauf

- Geboren:** 10. Februar 1933 in München.
- Eltern:** Josef Kerscher, Oberstudienrat und Ehefrau Therese, geb. Herndl.
- Schulbesuch:** Eintritt in die Volksschule in Anzing Ostern 1939. Übertritt in die Oberrealschule Erding im Herbst 1943. Abschluss der Oberrealschule mit der Reifeprüfung im Juli 1951 am Alten Realgymnasium in München.
- Hochschulstudium:** Immatrikulation für das Fach Chemie an der Universität München im Wintersemester 1951/52, Ablegung des Diplomchemiker-Vorexamens am 5. Mai 1954 an der Universität München. Nach Ablegung des Diplomchemiker-Hauptexamens am 14. Dezember 1956 Durchführung der Diplom- und Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. E. Wiberg am Institut für Anorganische Chemie der Universität München.
- Verehelichung:** August 1959 mit cand.rer.nat. Gerlinde Kubo.

Utto Kerscher

